

**TRATAMIENTO COMBINADO DE DISOLUCIÓN DE MAGNESIO Y FLOCULACIÓN
EN UN DRENAJE ÁCIDO DE UNA MINA DE CARBÓN**

Ing. NHORA YAMILET SUATERNA ORTIZ

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI

2015

**TRATAMIENTO COMBINADO DE DISOLUCIÓN DE MAGNESIO Y FLOCULACIÓN
EN UN DRENAJE ÁCIDO DE UNA MINA DE CARBÓN**

Ing. NHORA YAMILET SUATERNA ORTIZ

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Maestría en Ingeniería énfasis en Ingeniería Química
Modalidad: Profundización

Director:

Nilson de Jesús Marriaga Cabrales, Ph.D.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI

2015

“La vida es como andar en bicicleta.

***Para mantener el equilibrio debes
mantenerte en movimiento”***

A. Einstein

A Dios, por sus infinitas bendiciones.

A mis padres Reinaldo y Carmen, por todo su amor, comprensión y dedicación.

A mi hermano Arley, por enseñarme que la felicidad se encuentra en los pequeños detalles y por mostrarme siempre la alegría de la vida.

A Juan Carlos, por ser una bendición en mi camino, por ser mi amigo, mi confidente, mi cómplice y mi compañero en este maravilloso viaje llamado vida.

AGRADECIMIENTOS

La autora de este documento agradece a:

Al Profesor Nilson de Jesús Marriaga Ph.D., por su aporte académico, el apoyo durante el proceso y la gestión de recursos.

A la Ingeniera Natalia Hurtado, y a los Ingenieros Leonardo Rubio y Sergio Echeverri por sus invaluable aportes durante el desarrollo experimental.

Al Grupo de investigación Procesos Avanzados para Tratamientos Biológicos y Químicos (GAOX) de la Universidad del Valle, por la formación académica y el soporte económico.

Al Laboratorio de Docencia e Investigación de la Escuela de Ingeniería Química, en especial a Gloria Lasso, por su orientación, colaboración y préstamo de equipos y materiales.

A la Escuela de Ingeniería Química por su formación académica y profesional.

A todos los que hicieron parte de una u otra forma de este trabajo.

A todos ellos,

Mil, y mil gracias.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	9
1 MARCO TEÓRICO.....	12
1.1 MARCO CONCEPTUAL	12
1.1.1 Drenajes ácidos de minas de carbón.	12
1.1.2 Coagulación y floculación.....	13
1.1.3 Green rusts (GR) y brucita.	18
1.2 ANTECEDENTES	19
2 METODOLOGÍA.....	23
2.1 RECOLECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA.....	23
2.2 MÉTODOS DE ANÁLISIS	23
2.2.1 Determinación de Fe, Mn, Zn y Mg.	23
2.2.2 Turbiedad.	24
2.2.3 Determinación de color real.	24
2.2.4 Contenido de sulfatos (SO_4^{2-}).	25
2.2.5 Sólidos totales y velocidad de sedimentación.	25
2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	26
2.3.1 Preparación del polvo y la solución de Mg^{2+}	26
2.3.2 Pruebas preliminares.	27
2.3.3 Pruebas finales.....	29
2.3.4 Descripción de las pruebas.	30
3 RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	33
3.1 Caracterización del drenaje ácido de mina de carbón.	33

3.2	Efecto de la concentración de Mg^{2+} y del pH de floculación sobre la concentración hierro, manganeso y cinc.....	35
3.2.1	Pruebas preliminares.	35
3.2.2	Pruebas finales.....	37
3.3	Efecto de la concentración de Mg^{2+} y el pH de floculación sobre el color real y la turbidez.....	46
3.3.1	Pruebas preliminares.	46
3.3.2	Pruebas finales.....	48
3.4	Efecto de la concentración de Mg^{2+} y el pH de floculación en la concentración de SO_4^{2-}	53
3.4.1	Pruebas preliminares.	53
3.4.2	Pruebas finales.....	54
3.5	Resumen general de resultados.	57
CONCLUSIONES		60
REFERENCIAS		61

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Distribución de iones alrededor del coloide	14
Figura 2. Solubilidad de hidróxidos metálicos en función del pH	17
Figura 3. Curva de calibración Pt-Co en el espectrofotómetro Genesys 10 Vis ...	25
Figura 4. Montaje velocidad de sedimentación	26
Figura 5. Diagrama de bloques para el tratamiento combinado de dosificación de Mg^{2+} y floculación en el DAM	27
Figura 6. Drenaje ácido de mina de carbón tratado	31
Figura 7. Consumo de $Ca(OH)_2$ respecto al pH de floculación en pruebas preliminares.....	36
Figura 8. Sobrenadante y lodo a pH 10.0	37
Figura 9. Hierro residual del sobrenadante	39
Figura 10. Diagrama de Pareto estandarizado para la concentración de hierro total	40
Figura 11. Contornos de la superficie de respuesta estimada para la concentración de hierro total.....	41
Figura 12. Velocidad de sedimentación con y sin Mg^{2+}	43
Figura 13. Lodos del tratamiento	44
Figura 14. Características físicas del DAM durante el tratamiento	46
Figura 15. Efecto del H_2O_2 y la concentración de Mg^{2+} sobre la turbidez.	47
Figura 16. DAM antes y después del tratamiento	48
Figura 17. Color real residual en el sobrenadante.	49
Figura 18. Diagrama de Pareto estandarizado para el color real.....	50
Figura 19. Efecto de la concentración de Mg^{2+} sobre la turbidez.....	51
Figura 20. Consumo de $Ca(OH)_2$ respecto al pH de floculación a 150 ppm de Mg^{2+}	52
Figura 21. Disminución de sulfatos con y sin dosificación de Mg^{2+}	53
Figura 22. Estructura teórica del Green rusts	54

Figura 23. Diagrama de Pareto estandarizado para la concentración de sulfatos.....	55
Figura 24. Estructura de capas entre los hidróxidos metálicos y aniones.....	56
Figura 25. Disminución de parámetros en el sobrenadante.....	58

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Variables de experimentación en las pruebas preliminares	28
Tabla 2. Variables del diseño experimental en las pruebas finales.....	29
Tabla 3. Caracterización fisicoquímica de un DAM de una mina artesanal del Corregimiento de Montebello	33
Tabla 4. Concentración total de metales en el DAM y en el sobrenadante a 75 ppm de Mg^{2+} y pH de 10.5	38
Tabla 5. Producto mínimo de solubilidad de hidróxidos metálicos a temperatura ambiente	39
Tabla 6. Cuadro comparativo frente a otros tratamientos	45
Tabla 7. Color real y turbidez en el DAM y el sobrenadante a 75 ppm de Mg^{2+} y pH 10.5	49
Tabla 8. Cuadro comparativo frente a otros tratamientos	57
Tabla 9. Resumen de resultados (Mg^{2+} = 75 ppm y pH floculación 10.5)	58
Tabla 10. Resumen del costo estimado para el tratamiento del DAM	59

RESUMEN

Los drenajes ácidos de minas de carbón (DAM) surgen de la actividad minera mediante oxidación de la pirita (Fe_2S), y se incorporan a las fuentes hídricas por escorrentía o descarga directa, lo que ocasiona la acidificación del agua, la disolución de metales y un incremento en el contenido de sulfatos.

Los estudios actuales para su tratamiento aún son limitados y se desconoce el efecto de la concentración de Mg^{2+} y el pH en un proceso de floculación. Por ello, se evaluó un tratamiento combinado de disolución de Mg^{2+} que empleó limadura de aleación AZ31 y oxidación con H_2O_2 , seguido de una etapa de floculación; como una alternativa que busca disminuir el color real, la turbidez y la concentración de sulfatos, Fe, Mn y Zn.

Se empleó un diseño compuesto central 2^2 rotatable con puntos estrella, los niveles para la concentración de Mg^{2+} fueron 75 ppm y 225 ppm, y para el pH de floculación 9.5 y 10.5. Se utilizó un reactor discontinuo de 250 mL con agitación magnética, una concentración fija de polímero de 5 ppm, y de H_2O_2 de 50 ppm.

El sobrenadante se analizó usando espectrofotometría de absorción atómica, UV-Vis y nefelometría. La primera técnica buscó cuantificar la concentración total de Fe, Mn y Zn. La segunda, permitió determinar el color real y cuantificar los sulfatos, y la tercera evaluó la turbidez.

Con 75 ppm de Mg^{2+} y un pH de 10.5 se alcanzó una concentración de Mn <0.072 ppm y de Zn <0.024 ppm. Se evidenció una disminución de 99.9% en la concentración de Fe, 97.9% en el color real, 96.0% en la turbidez y 96.2% en el contenido de sulfatos. El costo del tratamiento fue $\$3918/\text{m}^3$ de DAM, con un consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de 3313 ppm y una disminución del 21% en el volumen del lodo.

Palabras clave: Drenaje ácido de mina, coagulación, floculación, Mg^{2+} , pH

INTRODUCCIÓN

El rápido crecimiento a nivel mundial en el consumo y en la explotación de carbón, ligado a la falta de controles efectivos y alternativas ambientales que protejan el equilibrio natural de los ecosistemas, propician el deterioro permanente de numerosas fuentes hídricas.

Las aguas residuales del proceso de explotación de carbón en socavones, comúnmente denominado drenaje ácido de mina (DAM), se generan mediante procesos de oxidación de algunos minerales de metales sulfurados que quedan expuestos una vez se ha extraído el carbón. La piritita (FeS_2) es uno de estos minerales, la acción directa del agua, del aire y de bacterias del medio promueve su oxidación, y la formación de iones Fe^{3+} que propician la generación de un medio ácido en el que predomina el sulfúrico, y otros que se derivan de los aniones presentes en el medio [Pozo, et al., (2014)].

Es así como la acidificación paulatina del medio permite la disolución de metales como el manganeso y el cinc, que posteriormente se incorporan junto con el hierro a las fuentes hídricas, con el agravante de que, generalmente, exceden las concentraciones límite para descarga.

A su vez, el ciclo de formación del efluente genera un incremento en el contenido de sulfatos que pueden llegar a formar sedimentos en el fondo de los ríos, lo que conduce a una deficiencia de oxígeno en el ecosistema; además, pueden contribuir a un incremento en la toxicidad del efluente a través de la formación de sulfuro de hidrógeno [Emma, et, al. (2014)].

En Colombia, la región del Valle del Cauca no está exenta de esta problemática, en la actualidad se vierten al río Aguacatal cerca de 40 m³/día de DAM que provienen de minas artesanales de carbón [Pantoja (2012)].

Para el tratamiento de los DAM de carbón se han estudiado procesos físicos, químicos y biológicos que implican etapas de neutralización, separación selectiva y biorreactores. No obstante, los tiempos de residencia, superiores a 60 días para volúmenes inferiores a 200L [Hocheol et al (2012)], así como el costo de operación de estos tratamientos, que pueden llegar a \$13004/m³ [Oncel, et. al. (2013)], señalan que aún es necesario continuar estudiando alternativas.

Así mismo, se han evaluado tratamientos combinados de electrodisolución de hierro y floculación química a escala laboratorio, que muestran preliminarmente una disminución hasta del 94% en metales tales como el hierro, el manganeso y el cinc. Sin embargo, este tratamiento requiere el consumo de energía eléctrica en la etapa de electrodisolución del hierro y presenta limitaciones debido a la aparición de fenómenos de pasivación en la superficie de los electrodos que puede llegar a impedir el proceso [Oncel, et al., (2013) y Pantoja (2012)].

Por otra parte, se han estudiado tratamientos de precipitación empleando iones de magnesio que se suministran a partir de sales inorgánicas, estos preliminarmente han favorecido la separación de los iones metálicos presentes en aguas residuales. No obstante, sales tales como el MgCO₃ y el MgO presentan baja solubilidad en medio alcalino, y otras como el MgSO₄ y el MgCl₂ contribuyen a incrementar la concentración de SO₄ y Cl₂ en el efluente a tratar [Ribeiro, et al., (2008) y Li, et al., (2010)].

Es así como el tratamiento a los DAM de carbón muestra que aún está en fase de estudio, y reviste la necesidad de evaluar alternativas que permitan la mitigación de los impactos medio ambientales que genera.

Por consiguiente, en este estudio se ensayó un tratamiento para el DAM que aprovecha el contenido de hierro presente en éste y que emplea una dosificación de magnesio (Mg²⁺), sin que se consuman sales inorgánicas y energía eléctrica.

El tratamiento involucró el desarrollo de una etapa inicial de oxidación del DAM con H₂O₂, seguido de una etapa de coagulación, en la que se empleó limadura de

aleación AZ31, en solución con ácido oxálico, como fuente de magnesio (Mg^{2+}), y una etapa final de floculación química con la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y un polímero aniónico (Flopam 940). La dosificación de Mg^{2+} en forma de oxalato buscó mantener la concentración inicial de SO_4^{2-} en el drenaje.

El propósito del presente estudio fue evaluar el efecto de un proceso combinado de disolución de Mg^{2+} y floculación en el tratamiento de un DAM de carbón, sobre parámetros como el color real, la turbidez, la concentración de hierro total, de manganeso, de cinc y el contenido de sulfatos.

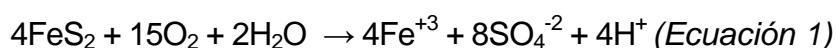
1 MARCO TEÓRICO

1.1 MARCO CONCEPTUAL

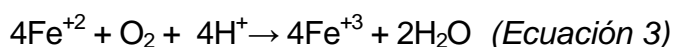
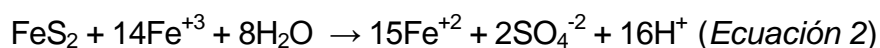
1.1.1 Drenajes ácidos de minas de carbón.

El drenaje ácido de mina de carbón (DAM) es un efluente que se deriva de la actividad minera y que se incorpora directamente a los cuerpos naturales de agua mediante procesos de escorrentía y canalización natural o artificial.

La formación del DAM se produce a causa de la acción directa del agua, el aire y la actividad bacteriana, sobre minerales sulfurados expuestos que componen las rocas o los residuos de la mina. El ciclo de formación inicia cuando la pirita (FeS_2) se oxida químicamente tal como se muestra en la (Ecuación 1), y permite la existencia del ión férrico en solución [Pozo, et al., (2014)].

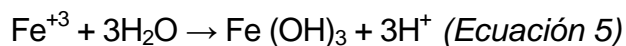
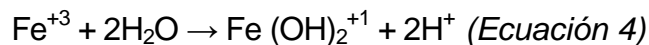


Este comportamiento químico propicia una acidificación paulatina del medio, que promueve la actividad de la bacteria *Thiobacillus ferrooxidans*, aunque existe evidencia de la existencia de otro grupo de bacterias tales como las *Metallogenium* y *Sulfolobus*. De esta manera, la oxidación catalizada por las bacterias promueve una segunda etapa en el ciclo de formación que implica la presencia del ión ferroso (Fe^{+2}) y su paso a ión férrico (Fe^{+3}), tal como se muestra en la (Ecuación 2 y 3) respectivamente. [Díaz, et al., (2003), Pozo, et al., (2014)].



La existencia en solución del ión férrico (Fe^{+3}) asegura la oxidación de más pirita disponible y un incremento en la acidez del efluente, debido a que éste ión se hidroliza fácilmente en el agua, tal como se muestra en la (Ecuación 4 y 5). Este conjunto de

características facilitan la disolución química de los metales residuales que se encuentren presentes en la roca [Díaz, et al., (2003)].



Posteriormente, el drenaje ácido con los metales en solución se arrastra hacia el exterior de la mina por medio del agua lluvia o escorrentía, y se pone en contacto directo con las fuentes de agua cercanas que circunden la mina [Cheng, et al., (2009)].

Finalmente, la naturaleza y composición del DAM dependerá en gran medida de las características físicas, químicas, biológicas y geológicas del suelo donde se desarrolle la actividad minera. De esta manera, dichas características determinarán la diversidad y concentración de los metales (Al, Mn, Zn, Fe, Pb, Cu, Cd, Hg, As) en el drenaje, así como el grado de impacto al ecosistema [Kirk (2011)].

1.1.2 Coagulación y floculación.

Los procesos de coagulación y floculación implican la formación, estabilidad de coloides y su posterior precipitación en el efluente o agua residual. Los coloides se caracterizan por ser partículas pequeñas que se encuentran en suspensión con tamaños que oscilan entre $10^{-6} - 10^{-3}$ mm [Marriaga (2013)].

Los coloides orgánicos poseen un exceso de carga superficial que adquieren mediante procesos ionización o disociación de grupos funcionales. Por el contrario, los coloides inorgánicos derivan su carga de procesos de adsorción de iones presentes en el medio acuoso [Marriaga (2013)].

Las fuerzas eléctricas y de repulsión juegan un papel importante en la formación y estabilidad de los coloides en una suspensión. Un coloide que este cargado

negativamente podrá atraer iones con carga positiva y formará la “capa de stern”, tal como se muestra en la Figura 1. A su vez, el mismo coloide negativo rodeado de la capa de stern podrá atraer más iones positivos que se rechazan y formaran la “capa difusa”, hasta establecer un equilibrio dinámico de los coloides en la suspensión, terminando de formar así la doble capa [Marriaga (2013)].

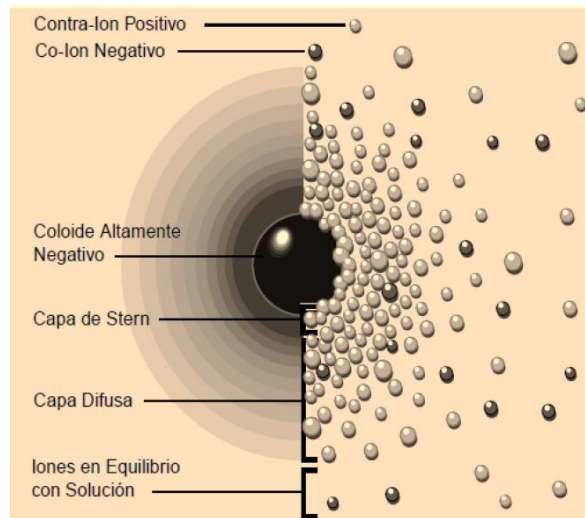


Figura 1. Distribución de iones alrededor del coloide

Fuente: Potencial Z - Curso completo en 5 minutos Zeta-Meter Inc.

De esta manera, el coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial relativo a la solución que disminuye con la distancia, aunque el potencial de mayor interés es aquel que se genera entre la capa de stern y la difusa y se conoce como “Potencial Z”.

El potencial Z tiene un valor crítico en cada solución, un valor por encima de éste propiciará la estabilidad de los coloides, por el contrario un valor por debajo de éste reducirá a la repulsión entre los coloides y ayudará en la floculación de los mismos.

Por consiguiente, el potencial Z juega un papel importante en los procesos de coagulación, puesto que éste último implica la desestabilización química de los coloides

al neutralizar las fuerzas que los mantienen separados, a través de la adición de coagulantes químicos y la aplicación de la energía de mezclado; mediante procesos de neutralización de cargas o disminución del espesor de la doble capa, siendo esta la unión de los contra iones del capa de stern y la difusa [Restrepo, (2009)].

En términos generales la estabilidad de los coloides involucra aspectos complejos que incorporan fenómenos electrostáticos, fuerzas esteéricas, procesos de adsorción, desorción e incluso fenómenos hidrodinámicos [McMinn, et al., (2004)].

Por su parte, la floculación implica la aglomeración de las partículas que se desestabilizaron durante la etapa de coagulación, a través de la unión de micro-flóculos que llevan a un incremento en el volumen y en el peso específico, características que facilitan la posterior precipitación de las mismas.

La aglomeración de las partículas se puede dar mediante dos mecanismos, el primero implica el movimiento propio de ellas (difusión browniana), también conocido como floculación pericinética o natural; el segundo involucra el movimiento del fluido que contiene las partículas, y se conoce como floculación orto cinética o por convección forzada [Restrepo, (2009)].

De esta manera, la rapidez en la formación de los flóculos dependerá de la efectividad de las colisiones, la concentración de las especies en solución, el grado de desestabilización que alcanzaron y el tiempo.

Factores que influyen en la coagulación y floculación.

La alteración en la estabilidad de un coloide, la formación del coagulo, así como su posterior aglomeración, precipitación y arrastre de especies contaminantes se afecta por diversas variables que inciden sobre el comportamiento de la doble capa [Cárdenas (2000)].

Es así, como durante la etapa de coagulación y floculación la doble capa que rodea a cada coloide en la suspensión juega un papel importante, debido a que se mantiene por las fuerzas electrostáticas entre los iones presentes en el medio. De esta manera, si la carga entre los coloides es suficientemente elevada, estos permanecerán dispersos y en suspensión. Por el contrario, si se eliminan o disminuyen dichas cargas se obtiene el efecto opuesto y los coloides se aglomeran y sedimentan fuera de la suspensión [Zeta Meter, (2010)].

Por consiguiente, la presencia de especies coagulantes que sean capaces de permitir la compresión de la doble capa, la adsorción y neutralización de cargas, así como la formación de puentes, permitirán la formación de hidróxidos metálicos y el encapsulamiento de otras partículas dentro del precipitado [Cárdenas (2000)]. En esta sección del documento se mencionan aquellas variables que son objeto de análisis en este estudio y que inciden en la estabilidad de la doble capa.

a) Presencia de magnesio. La floculación alcalina en presencia de magnesio como agente coadyuvante favorece la remoción de coloides y en especial de cationes metálicos mediante la formación de complejos suspendidos que facilitan la sedimentación [Ribeiro, et al., (2008)].

En el tratamiento de aguas residuales usualmente se emplean cationes de Fe y Al que provienen de sales inorgánicas, estos forman complejos metálicos que se adhieren a las partículas coloidales y precipitan en forma de hidróxidos [Donneys, D., (2013)].

A diferencia de las especies de hierro y aluminio la precipitación del magnesio presente en solución en forma de hidróxido ($Mg(OH)_2$) favorece la adsorción y aglomeración de los coloides, debido a que éste posee gran área superficial con carga positiva que atrae especies negativas o insolubles y propicia la coagulación por barrido. Este tipo de características contribuyen a la formación de un lodo de menor volumen respecto a los involucran la precipitación de los hidróxidos de Fe y Al [Semerjian, et al., (2003) y Bouhezila, et al., (2011)].

b) pH de la floculación. La concentración de los iones hidronio en la fase de floculación es un factor que determina el comportamiento de las especies presentes en solución, puesto que modifica la carga y altera el equilibrio dinámico del proceso [Ribeiro, et al., (2008)].

De esta manera, un cambio en el pH de la solución facilita la formación y precipitación de hidróxidos metálicos, debido a que el pH incide directamente en la constante de solubilidad (K_{ps}) de las especies presentes en el medio (Figura 2) [Oncel, et al., (2013)].

Por consiguiente, la alcalinidad en el agua residual permite la desestabilización de los coloides y afecta la solubilidad de los mismos. Es así, como la aglomeración y posterior formación de especies insolubles en el medio a un pH alcalino propician la remoción de especies contaminantes presentes en el drenaje mediante procesos de precipitación y adsorción [Adarlene, et al., (2012)].

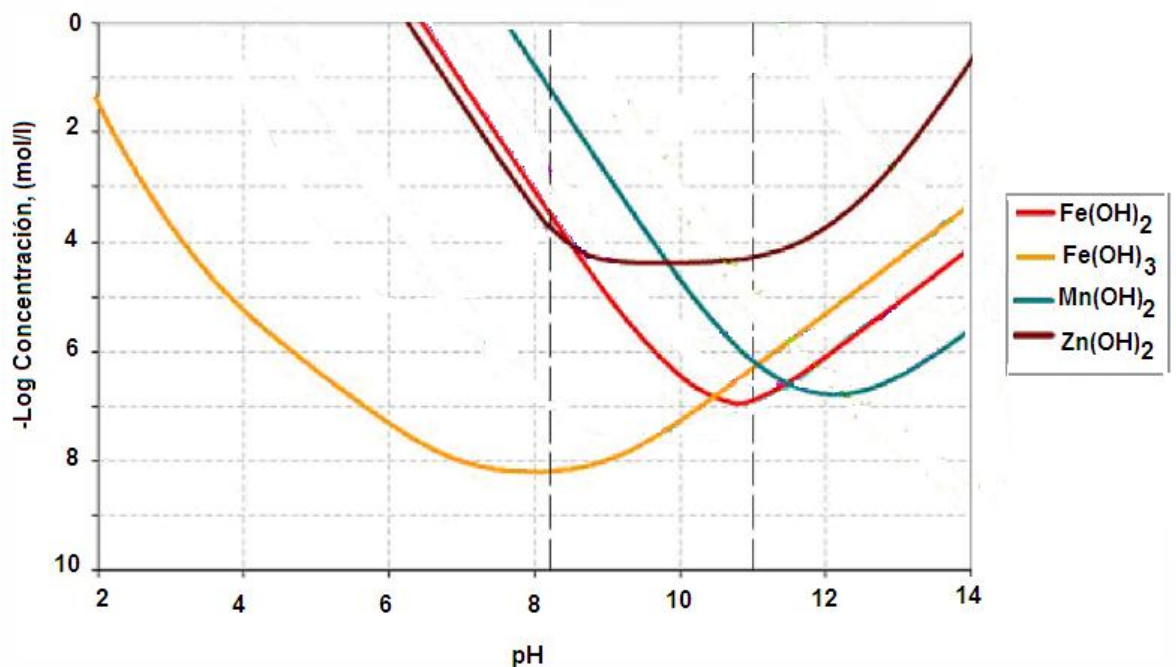


Figura 2. Solubilidad de hidróxidos metálicos en función del pH

Fuente: Oncel, M., et al. (2013)

c) Peróxido de hidrogeno (H_2O_2). A nivel industrial el H_2O_2 se emplea como agente blanqueador de pulpa de madera, algodón y telas. Sin embargo, en el tratamiento de aguas residuales el H_2O_2 es de gran utilidad debido a su compatibilidad ambiental y poder oxidante. Por ello, se emplea en tratamientos que busquen la oxidación de especies contaminantes [Kim, et al., (2010)].

La presencia de H_2O_2 en el tratamiento de aguas residuales que contengan hierro garantiza la existencia de las especies Fe^{+2} y Fe^{+3} que ayudan en la formación de la red de coloides, las cuales forman oxi-hidroxidos que encapsulan y arrastran otras especies contaminantes [Pantoja (2012)].

En el caso específico de los drenajes ácidos de minas de carbón el H_2O_2 favorece la oxidación de la piritita residual (FeS_2) y propicia la formación de estructuras coloidales estables que ayudan a atrapan especies aniónicas y de menor estabilidad [Benatti C., et al. (2009) Ruan, et, al. (2013)]. Por otro lado, el H_2O_2 puede contribuir en la disminución del color debido a su afinidad y selectividad por grupos cromóforos [Marriaga (2013)].

1.1.3 Green rusts (GR) y brucita.

El Green rusts (GR) es un compuesto de transición en la oxidación del hierro, posee en su estructura capas de hidróxidos de Fe^{2+} y Fe^{3+} con carga positiva producto de la sustitución de iones Fe^{2+} presentes en el $Fe(OH)_2$ por Fe^{3+} . El compuesto de transición busca la estabilidad a través del atrapamiento de aniones entre sus capas, de esta manera los aniones se sitúan en los espacios intermedios entre ellas [Jolivet, et, al. (2006)].

El GR se caracteriza por presentar una superficie altamente activa donde la estructura depende en gran medida del tipo de anión que se adhirió a las capas principales. Es así como se distinguen tres grupos: Los GRI que incorporan aniones I^- , F^- , Cl^- , Br^- , los GRII que incluyen los aniones SO_4^{2-} y los GRIII los CO_3^{2-} [Ruby, et, al. (2006)].

Por otro lado, las brucitas se conocen como hidróxidos metálicos de doble capa con una estructura octaédrica de carga positiva que atraen fácilmente aniones en busca de estabilidad química [Halajnia, et, al. (2012)].

Los hidróxidos de doble capa (Fe^{2+} , Fe^{3+} y Mg^{2+}) durante su formación se caracterizan por presentar entre ellos uniones débiles e inestables que le dan propiedades de intercambio iónico. Su fórmula química general está dada por: $[\text{M}_1\text{-}_x^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{An}^-)^{x/n}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde M^{2+} y M^{3+} son los cationes bivalente o trivalente, y x es el radio molar de $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ [Ruan, et, al. (2013)].

Es así como las brucitas en su gran mayoría forman capas laminares que incorporan entre ellas aniones inorgánicos y orgánicos (I^- , Br^- , Cl^- , F^- , OH^- , HPO_4^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-), que establecen una relación de competencia determinada en gran medida por la carga y el radio iónico del anión [Ruan, et, al. (2013)].

1.2 ANTECEDENTES

En la literatura se reportan estudios para los drenajes ácidos de minas de carbón (DAM) que van desde interrumpir su ciclo de formación hasta tratamientos físicos, químicos y biológicos, que emplean en su gran mayoría procesos microbiológicos, electroquímicos, de separación selectiva y neutralización.

En el caso de los tratamientos que buscan interrumpir el ciclo de formación del drenaje, se plantea el estudio de las condiciones ambientales de la mina, y las características físicas y químicas que propician el contacto de los minerales con el agua y el oxígeno, a fin de evitar la interacción entre ellos, y prevenir su formación mediante el uso de membranas. Paralelamente, en éste tipo de estudios se buscan técnicas que permitan el almacenamiento y confinamiento controlado del drenaje dentro de la misma mina. Es así como interrumpir el ciclo de formación o impedir el contacto directo con las fuentes hídricas implica garantizar el aislamiento y control de todo el ambiente de la mina, lo

que hace a estas técnicas poco viables para la actividad minera [Kirk, (2011); Pozo, et. al (2014)].

Por otro parte, los estudios que emplean procesos biológicos para mitigar el impacto de los drenajes ácidos de minas de carbón (DAM), en su gran mayoría utilizan humedales y biorreactores de tamaños considerables. En ellos, se busca un buen hábitat para ciertos microorganismos que metabolizan las especies responsables de la contaminación del efluente, estas características implican la evaluación de mezclas de sustratos y tiempos de residencia hasta de 90 días para un volumen de agua menor a un metro cúbico.

Es así como Hocheol et al (2012), mediante un tratamiento biológico en tres biorreactores de 141L con un tiempo de residencia de 60 días alcanzó remociones de Al, Mn y Fe, por encima del 49%, con un bajo costo operativo y de mantenimiento. Sin embargo, éste tipo de tratamientos aún están lejos de poder ser implementados, pues los tiempos de residencia para tratar un bajo volumen de agua, impiden la viabilidad técnica de este tipo de proyectos.

Otra técnica para el tratamiento de los DAM que ha sido objeto de estudio es la separación selectiva. Luptakova, et al., (2012) intentó mejorar la eficiencia de un proceso convencional de neutralización con hidróxido de sodio, a través del acople con un proceso electroquímico y biológico, con el fin de facilitar la aglomeración y precipitación selectiva de las partículas. Durante el tratamiento obtuvo una disminución del 94% en la concentración de Zn, Mn, Fe y Al; aunque la técnica se limitó por el acople biológico.

De otro lado, el tratamiento de los DAM mediante procesos combinados de disolución de un metal y floculación química a escala laboratorio aún es incipiente. Los procesos que involucran la electrodisolución de un metal muestran la disminución de contaminantes en efluentes con alto contenido de materia orgánica e inorgánica, pero

en ocasiones el consumo de energía eléctrica y la pasivación en los electrodos de sacrificio pueden llegar a limitar este tipo de procesos.

De esta manera, Pantoja (2012) evaluó un proceso combinado de electrodisolución de hierro y floculación en presencia de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) y óxido de calcio (CaO), con una densidad de corriente 91 mA/cm^2 y un consumo energético de 0.3 kWh/m^3 . Alcanzó una disminución en la concentración de sulfatos del 38% y en la turbidez del 99%. Así mismo, obtuvo un cambio en la concentración de Zn, Mn y Fe superior al 94%.

Oncel, et al., (2013) realizó un estudio comparativo entre un proceso de precipitación y electrodisolución a escala laboratorio, encontró remociones entre 28.4% y 99.9% para metales tales como el Fe, Al, Mg, Mn, Zn y Cr. A su vez, concluyó que la densidad de corriente y el tiempo de operación limitaban el proceso.

Bassam, et al., (2012), estudió un proceso de electrocoagulación con electrodos de hierro en un drenaje a escala laboratorio. Para ello, empleó una densidad de corriente de 25 mA/cm^2 y un consumo de energía eléctrica de 49 kWh/m^3 . Durante el proceso alcanzó una disminución del 72% en la concentración de Mn, y del 96% en la concentración de Cu, Ni y Zn.

Por otra parte, en los tratamientos convencionales para aguas residuales se emplean sales de aluminio y hierro, entre las que se destacan el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y FeCl_3 . Estos compuestos atrapan las especies contaminantes durante la formación y precipitación de sus hidróxidos, pero requieren una dosificación controlada debido a la acidez y toxicidad de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y al poder corrosivo del FeCl_3 [Barrenechea, (1996)]. A su vez, la coagulación con aluminio se caracteriza por la abundante formación de lodo [Bouhezila, et al., (2011)].

Por el contrario, la adición de compuestos de magnesio en aguas residuales muestra que ayuda durante el proceso de coagulación y floculación, puesto que facilita la formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y la posterior sedimentación de los cationes metálicos presentes en el agua residual [Li, et al., (2010)].

Así mismo, el uso de magnesio muestra características superiores de sedimentación en comparación con resultados obtenidos a partir de procesos que emplean álcalis convencionales, como el hidróxido de sodio y la cal [Ribeiro, et al., (2008)]. Sin embargo, hasta el momento no se ha reportado un estudio de remoción de metales en un DAM de carbón que emplee residuos de magnesio metálico como agente coadyuvante en la coagulación y posterior precipitación.

2 METODOLOGÍA

2.1 RECOLECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA

La recolección de las muestras de DAM de carbón se realizó en temporada seca en una de las descargas de una mina artesanal de carbón sobre el río Aguacatal en el Corregimiento de Montebello (Santiago de Cali, Colombia). Las muestras se almacenaron a 5°C en recipientes de polipropileno, previamente lavados con una solución al 10% de HCl grado comercial (Adaptado de ASTM 3370 y 3694).

Posteriormente, se efectuó la caracterización del drenaje a través de la medición de parámetros como: el pH, la turbiedad, el color real, el contenido de sulfatos y la concentración de Fe, Mn y Zn con los métodos analíticos descrito en la siguiente sección.

2.2 MÉTODOS DE ANÁLISIS

2.2.1 Determinación de Fe, Mn, Zn y Mg.

Se empleó espectrofotometría de absorción atómica con llama de aire-acetileno con dos objetivos principales: La caracterización de la solución de magnesio y la cuantificación total de hierro, manganeso y cinc en el drenaje y en el sobrenadante.

La técnica de análisis se desarrolló en dos secciones que comprendían el tratamiento de la muestra y la construcción de la curva de calibración para cada elemento.

En la primera de ellas, se midieron volumétricamente 25 mL del drenaje y del sobrenadante de cada proceso, éstos se sometieron a digestión ácida con la adición de ácido nítrico (Fisher Scientific 69.4%) y ácido clorhídrico (Fisher Scientific 37.1%) hasta casi sequedad. En el caso de la solución de magnesio se midieron 25 mL de ésta y la digestión se efectuó sólo con ácido clorhídrico.

Posteriormente, a cada muestra antes de aforar se le añadió 0.2% de cloruro de calcio (CaCl_2 , 99.0% Panreac) y 0.1% de cloruro de lantano heptahidratado ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 98.0% Panreac) con el fin de inhibir las interferencias en el método.

La segunda de ellas, implicó la construcción de la curva de calibración de magnesio a 202.6 nm a partir de un patrón de 1000 ppm de magnesio (JT Baker). Las curvas del hierro, manganeso y cinc se construyeron a 248.3 nm, 279.5 nm y 213.9 nm respectivamente, con patrones de 1000 ppm de hierro, manganeso y cinc (Panreac).

2.2.2 Turbiedad.

Se determinó a través del método nefelométrico mediante la utilización del Turbidímetro HACH 2100 N. Para ello, inicialmente se realizó la calibración del instrumento con el set StablCal de HACH (20, 200, 1000, 4000 NTU). Luego, se efectuó la lectura de la muestra inicial y del sobrenadante de cada proceso, tras previo ajuste de pH a 9.0 ± 0.3 con una solución al 10% de HCl o NaOH según fuese el caso.

2.2.3 Determinación de color real.

Se efectuó mediante espectrofotometría visible con el fotómetro Genesys 10 Vis – Thermo Scientific. En éste se midió el color real de la muestra inicial y del sobrenadante de cada prueba bajo la norma ICONTEC 843 “Determinación de color de líquidos transparentes y claros – escala Platino-Cobalto (Pt-Co)”.

Para ello, se construyó una curva de calibración con siete soluciones a concentraciones conocidas a partir de un estándar Pt-Co (Figura 3). Se empleó un patrón 500 unidades (HACH) de cloruro de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y cloroplatinato de potasio (K_2PtCl_6) a una longitud de onda de 340 nm. A la muestra y a los sobrenadantes previamente se les efectuó el ajuste de pH a 9.0 ± 0.3 con una solución al 10% de HCl o NaOH, y se filtraron con papel cualitativo Wattman N°595.

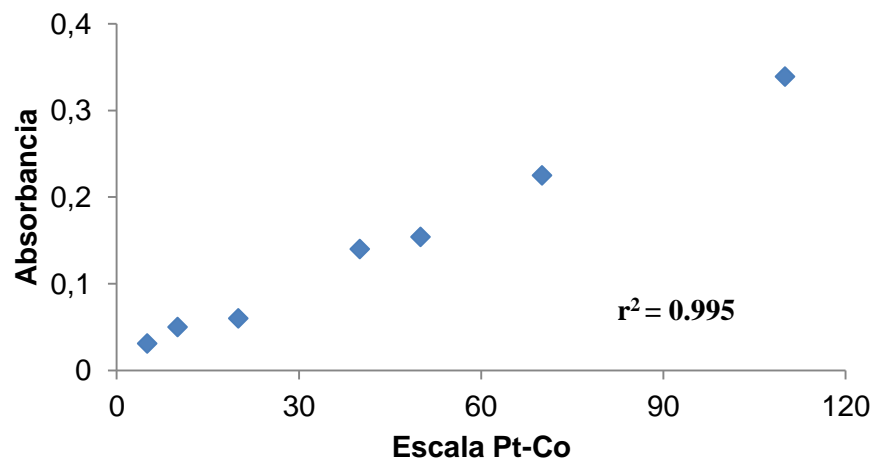


Figura 3. Curva de calibración Pt-Co en el espectrofotómetro Genesys 10 Vis

2.2.4 Contenido de sulfatos (SO_4^{2-}).

Se determinó mediante método fotométrico con yodato bórico en el espectrofotómetro UV-Vis Spectroquant Pharo 300. Los iones sulfato presentes en solución reaccionan con el yodato bórico liberando iones yodato que posteriormente oxidan tanino y propician la formación de un compuesto rojo pardusco. Para ello, se empleó un test de sulfatos de Merck con un intervalo de medida entre 25 – 300 ppm de SO_4^{2-} . La muestra inicial del DAM y el sobrenadante de cada prueba fueron objeto de dilución con agua tipo I para garantizar la lectura en el intervalo de medida del método.

2.2.5 Sólidos totales y velocidad de sedimentación.

Se determinó el contenido de sólidos totales en el precipitado de cada proceso bajo la norma ICONTEC 897 “Calidad del agua: determinación del contenido de sólidos”. El método implicó una etapa de secado a $103^\circ\text{C} \pm 2$, durante dos horas en el horno de convección Lab Tech. La velocidad de sedimentación se efectuó con 50 mL de muestra tratada (Figura 4), ésta se llevó a una probeta de 100 mL y se registró el cambio de altura respecto al tiempo.

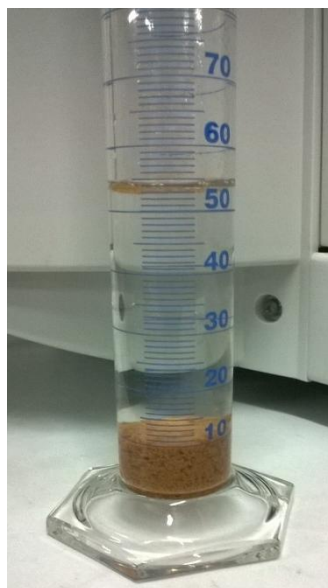


Figura 4. Montaje velocidad de sedimentación

2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.3.1 Preparación del polvo y la solución de Mg^{2+} .

Para preparar la solución de Mg^{2+} a dosificar se empleó limadura de la aleación AZ31 y ácido oxálico grado comercial. Para ello, previamente se redujo de tamaño la aleación con una lima metálica de media caña (dimensiones de la lima: 20 cm de largo por 3 cm de ancho). La limadura se tamizó en el Rotap DR-100 y se utilizó pasante malla N° 40.

Posteriormente, se preparó la solución de 1000 mg/l (ppm) de Mg^{2+} en ácido oxálico con una relación molar 1:1. Para ello, se empleó agitación constante (360 rpm), calentamiento a 60°C y una etapa final de filtración con papel cualitativo Wattman N° 595. Después se midieron volumétricamente tres alícuotas de la solución y se determinó la concentración final de Mg^{2+} mediante la técnica de absorción atómica (Véase sección 2.2.1).

2.3.2 Pruebas preliminares.

Se empleó un tratamiento que involucró tres etapas (Figura 5). En la primera de ellas, se realizó la oxidación del DAM con la adición de H_2O_2 . La segunda, involucró una etapa de coagulación mediante el uso de Mg^{2+} , y la tercera, correspondió a la etapa donde se efectuó la floculación química con hidróxido de calcio y polímero. Las pruebas finales descritas en la sección 2.3.3 emplearon el mismo diagrama de bloques.

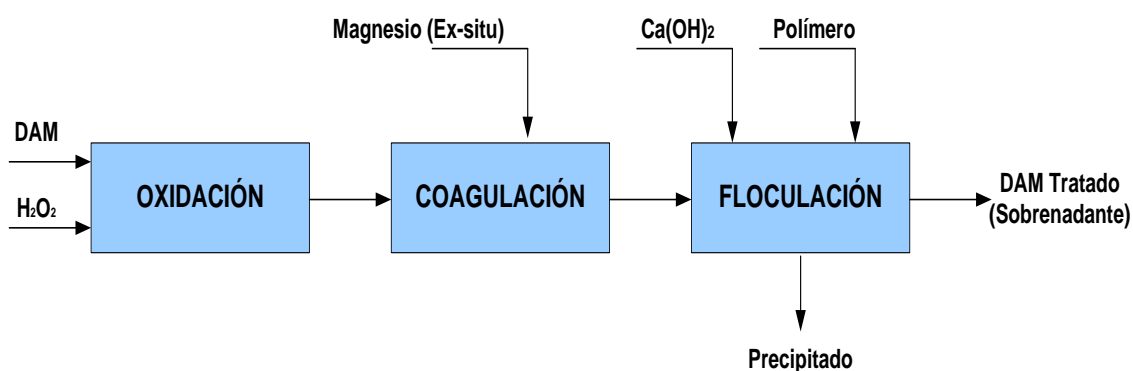


Figura 5. Diagrama de bloques para el tratamiento combinado de dosificación de Mg^{2+} y floculación en el DAM

El desarrollo de la fase preliminar se clasificó en pruebas exploratorias, pruebas sin dosificación de Mg^{2+} , sin dosificación de H_2O_2 , y las que solo involucraron adición de Ca(OH)_2 y polímero.

Pruebas exploratorias. Para evaluar el comportamiento del proceso bajo la influencia de la concentración de Mg^{2+} y el pH de floculación preliminarmente se empleó un diseño factorial 2^2 de un bloque con réplica. En la Tabla 1 se especifican los intervalos experimentales.

Tabla 1. Variables de experimentación en las pruebas preliminares

Variable	Descripción	Valor
I	Concentración de magnesio [Marriaga (2013), Huang, et al. (2012)] pH de floculación	200 y 400 ppm
II	[Ribeiro, et al. (2008), Sondi, et al. (2009), Pantoja (2012)]	10.0 y 11.0

Las condiciones de proceso fijas para el desarrollo de la parte experimental en las pruebas preliminares y finales fueron las siguientes:

- Concentración de polímero durante la floculación: 5.0ppm. [Marriaga (2013)].
- Concentración de H_2O_2 : 50 ppm [Marriaga (2013)].
- Temperatura de operación: $25^{\circ}C \pm 1$.
- Presión de operación: atmosférica en Cali-Colombia (13.8 psia).
- pH de la disolución: igual pH de la muestra inicial.
- Tiempo de reposo para la floculación: 30 minutos [Pantoja (2012)].
- Agitación durante el ajuste de las variables de proceso: 300 rpm.
- Agitación durante proceso de adsorción y aglomeración: 150 rpm.

En esta fase inicial se realizó seguimiento a la turbidez, el color real y la concentración de hierro, manganeso y cinc. Alrededor de las mejores condiciones de operación en términos de remoción de hierro, se desarrolló un diseño experimental complementario para las pruebas finales, descritas en la sección 2.3.3.

Pruebas sin dosificación de Mg^{2+} . Con el fin de reconocer el efecto coadyuvante del Mg^{2+} en el proceso de coagulación y floculación de las especies presentes en el drenaje, se llevaron a cabo pruebas sin dosificación de Mg^{2+} por duplicado a pH 9.5, 10.0, 10.5 y 11.0. Para ello, se empleó el procedimiento descrito en la sección 2.3.4 para una prueba convencional, la única diferencia radicó en la eliminación de la dosificación de Mg^{2+} .

Pruebas sin dosificación de H_2O_2 . Para evaluar de manera adecuada el desempeño de proceso sin previa oxidación de las especies en el drenaje, se realizaron 2 pruebas a una concentración de Mg^{2+} de 200 ppm y pH 10.0. El desarrollo del procedimiento únicamente excluyó la adición de 50 ppm de H_2O_2 respecto a una prueba convencional.

Pruebas sin dosificación de Mg^{2+} y H_2O_2 . Para estimar el efecto de la presencia de Mg^{2+} y de la oxidación con H_2O_2 en la coagulación y floculación del drenaje, se realizaron 2 pruebas sin dosificación de Mg^{2+} y H_2O_2 a pH 10.5. El procedimiento fue el mismo de una prueba convencional e incluyó la adición de 5.0 ppm de polímero.

2.3.3 Pruebas finales.

Con el fin de evaluar detalladamente el comportamiento del pH de floculación y la concentración de magnesio alrededor de la condición de operación con mayor remoción de Fe durante las pruebas preliminares, se empleó un diseño experimental compuesto central 2^2 rotatable con 4 puntos estrella y réplicas en el punto central (Tabla 2). Todo el diseño se replicó una vez para un total de 20 experimentos bajo el procedimiento descrito en la sección 2.3.4.

Tabla 2. Variables del diseño experimental en las pruebas finales

Variable	Descripción	Valor
I	Concentración de magnesio	
	Niveles	75, 150 y 225 ppm
	Puntos estrella	44 y 256 ppm
II	pH de floculación	
	Niveles	9.5, 10.0 y 10.5
	Puntos estrella	9.3 y 10.7

Al sobrenadante del proceso se le determinó la turbidez, el color real, el contenido de sulfatos, la concentración de Fe, Mn y Zn mediante el procedimiento descrito en los métodos de análisis (Véase sección 2.2).

2.3.4 Descripción de las pruebas.

A continuación se describe detalladamente el procedimiento que se desarrolló durante las pruebas preliminares y finales:

- a) Se empleó un vaso de precipitado de 250 mL y agitación magnética como reactor discontinuo en el que se depositaron 150 mL de drenaje.
- b) Se midió el pH inicial de la muestra a través de un electrodo de membrana de vidrio con compensación de temperatura en el medidor multiparámetros Eilkelkamp 18.50.01.
- c) Se añadió volumétricamente la cantidad de H_2O_2 que garantizará 50 ppm de este en solución, y se agitó a 300 rpm con una plancha de agitación Corning 18.01.
- d) Se agregó volumétricamente la solución de Mg^{2+} (previamente preparada) de acuerdo al diseño experimental (Véase sección 2.3.2 y 2.3.3).
- e) Se registró y ajustó el pH con una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al 5%, teniendo en cuenta los niveles del diseño experimental (Véase sección 2.3.2 y 2.3.3).
- f) Luego, se realizó una disminución en la velocidad de agitación del sistema a 150 rpm por 30 minutos.
- g) Posteriormente, se añadió 5.0 ppm de polímero (Flopam 940 – Grado comercial) y se elevó la velocidad de agitación a 300 rpm por 20 segundos.

- h) Se dejó en reposo el sistema por 5 minutos y se separó la fase acuosa.
- i) Se tomó la fase acuosa (sobrenadante) y se realizó el análisis descrito en los ítems j, k, l y m. La fase sólida se sometió al proceso que se menciona en el ítem n (Véase Figura 6).

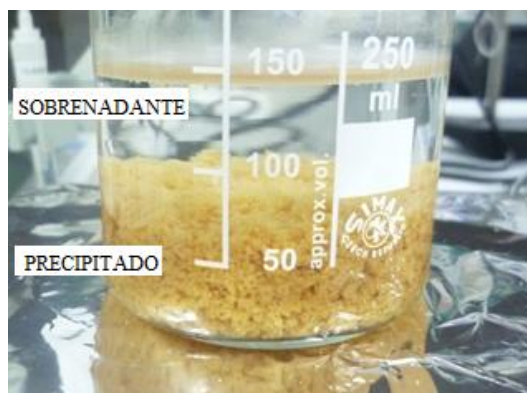


Figura 6. Drenaje ácido de mina de carbón tratado

- j) Se efectuó la medición de la turbiedad tras previo ajuste del pH a 9.0 ± 0.3 , mediante el método nefelómetro (Véase sección 2.2.2).
- k) Se midió el color real tras previa filtración con papel cualitativo a una longitud de onda de 340 nm (Véase sección 2.2.3).
- l) Se determinó espectrofotométricamente la concentración de iones sulfato (SO_4^{2-}), mediante el método con yodato bórico descrito detalladamente en la sección 2.2.4.
- m) Se cuantificó la concentración total de Fe, Mn, Zn en el sobrenadante mediante absorción atómica de llama con aire-acetileno, tras previa digestión ácida. En la sección 2.2.1 se da una descripción más detallada de este proceso.

- n) La fase sólida (flóculos que precipitaron el proceso) se secó a 103°C durante 1 hora, posteriormente se llevó a un desecador hasta alcanzar temperatura ambiente y se pesó.

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

Este capítulo se dividió en cuatro secciones, la primera correspondió a la caracterización del DAM, en la segunda se mostró el efecto de la concentración de Mg^{2+} y del pH de floculación sobre la concentración total de hierro, manganeso y cinc. En la tercera y cuarta sección se estimó el efecto de las variables manipuladas que ya se mencionaron sobre el cambio en el color real, la turbidez y la concentración de sulfatos.

3.1 Caracterización del drenaje ácido de mina de carbón.

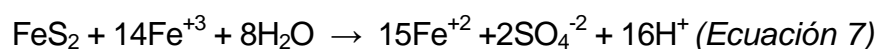
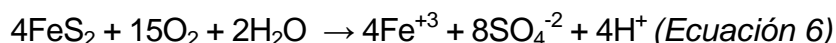
La caracterización del DAM implicó la cuantificación de siete parámetros fisicoquímicos: pH, turbidez, color real, concentración total de hierro, cinc manganeso y sulfatos. Durante la caracterización se encontró que la concentración de cinc (1.1 mg/l), fue el único parámetro fisicoquímico que cumplía con los límites permisibles que estipula la legislación ambiental en el Decreto 1594 de 1984 para un efluente (Tabla 3).

Tabla 3. Caracterización fisicoquímica de un DAM de una mina artesanal del Corregimiento de Montebello

Parámetro	Valor permitido*	DAM sin tratar
pH	5.0 – 9.0	2.3
Hierro (mg/l)	< 10	798
Manganeso (mg/l)	< 2	30
Cinc (mg/l)	< 2	1.1
Color real (Pt-Co)	< 15	941
Turbidez (NTU)	< 2	52
Sulfatos (mg/l)	<400	3480

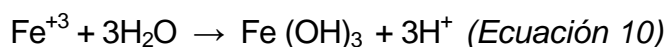
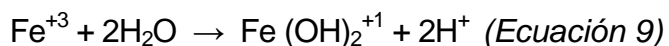
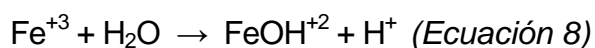
*Fuente: Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible - Decreto 1594 de 1984.

Paralelamente, el DAM presentó un pH de 2.3 y una concentración de sulfatos en solución de 3480 mg/l, características que reflejan un comportamiento típico de la formación del efluente que se origina durante la oxidación de la piritita (FeS_2), uno de los principales minerales sulfurados presentes en el carbón y en los residuos de la extracción (Ecuación 6 y 7) [Chandra, et al., (2010); Díaz, et al., (2003)].



La oxidación química de la piritita acidifica paulatinamente el agua lo que favorece la acción directa de las bacterias presentes en el medio y asegura la formación continua del DAM.

Por otra parte, el drenaje presentó una concentración de 798 mg/l de hierro total y 30 mg/l de manganeso, características que se pueden atribuir a la presencia del ión férrico (Fe^{3+}) que se hidroliza fácilmente en el agua durante la formación del drenaje como se muestra en la (Ecuación 8, 9 y 10). Esto sugiere que el ión férrico generó una mayor acidez en el medio y facilitó la disolución de minerales sulfurados de manganeso y cinc [Pozo, et al., (2014)].



A su vez, el DAM de carbón presentó un color real de 941 unidades Platino-Cobalto (Pt-Co), comportamiento que se asocia a la presencia de coloides de especies orgánicas propias del medio, así como a los óxidos e hidróxidos de hierro, cinc y manganeso, que se derivan en gran medida del ciclo de formación

del DAM y que están determinadas por las características hidrogeológicas de la mina [Chandra, et al., (2010)].

El drenaje durante la caracterización presentó una turbidez de 52 NTU, este parámetro fisicoquímico se asoció a la presencia de coloides inorgánicos que provienen de arcillas o agregados de silicato de aluminio en el suelo, producto de la descomposición natural de las rocas [Pantoja, (2012)], y a la existencia de óxidos e hidróxidos de hierro, manganeso y cinc que se encuentran en solución en el medio ácido [Díaz, et al., (2003)].

En resumen durante la etapa de caracterización del DAM de carbón se evidenció que la concentración de hierro total (798 mg/l), manganeso (30 mg/l) y sulfatos (3480 mg/l) en el efluente excedían la concentración máxima permitida de 10 mg/l de hierro, 2 mg/l de manganeso y 400 mg/l de sulfatos. Además, sobrepasó las 15 unidades Pt-Co en el color real (941 Pt-Co) y 2 NTU en la turbidez (52 NTU), todos estos parámetros fisicoquímicos establecidos por la legislación ambiental colombiana en el Decreto 1594 de 1984.

3.2 Efecto de la concentración de Mg^{2+} y del pH de floculación sobre la concentración hierro, manganeso y cinc

Se empleó la herramienta computacional STATGRAPHICS® Centurion XV y Microsoft Excel para el análisis estadístico y construcción de los gráficos representativos del estudio.

3.2.1 Pruebas preliminares.

Se encontró que la concentración de Mg^{2+} (200 ppm y 400 ppm) y el pH de floculación (10.0 y 11.0) propiciaron una disminución de 99.9% en concentración de Fe total, Mn y Zn con una incertidumbre de ± 0.1 ppm, siendo ésta última propia de errores sistemáticos que se derivaron de la técnica analítica que se empleó en la cuantificación de los metales.

Paralelamente, en esta fase el consumo de Ca(OH)_2 respecto al pH de floculación mostró que a 200 ppm de Mg^{2+} y pH 10.0 se necesitaron 1150 ppm de este hidróxido (Figura 7). A su vez, este consumo se incrementó entre 20% y 80% cuando el pH de floculación fue 11.0 para 200 y 400 ppm de Mg^{2+} respectivamente; esto sugiere que las especies insolubles de magnesio demandan altos consumos de iones OH^- para su formación.

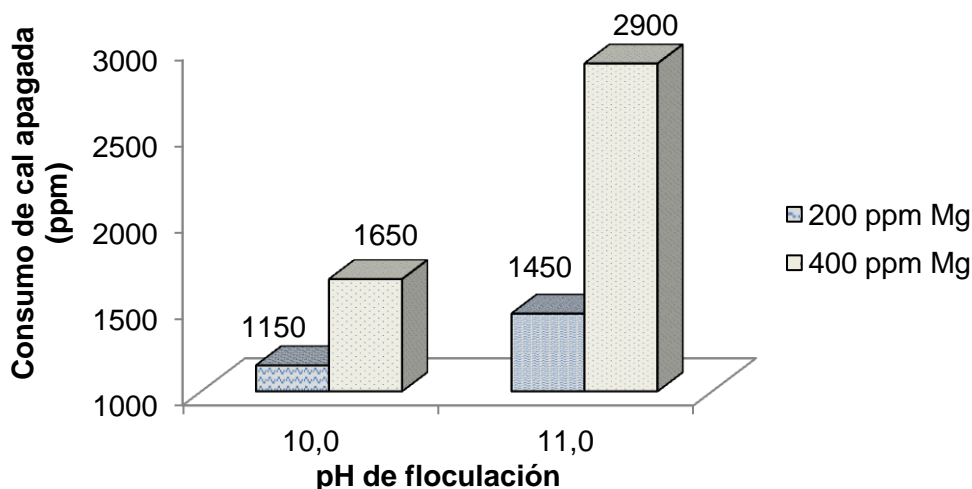


Figura 7. Consumo de Ca(OH)_2 respecto al pH de floculación en pruebas preliminares

Durante esta fase se encontró que en las pruebas sin dosificación de Mg^{2+} ni de H_2O_2 , el sobrenadante del tratamiento alcanzó una disminución de 99.3% en la concentración de Fe total y de 92.8% en la concentración de Mn.

Sin embargo, el proceso de separación del sobrenadante se entorpeció debido a las características de sedimentación del lodo que se obtuvo, puesto que los flóculos presentaron un aspecto gelatinoso y menos denso respecto al proceso que incluía la dosificación de Mg^{2+} y H_2O_2 (Figura 8).

De esta manera, el comportamiento que presentó el tratamiento en la fase preliminar sin dosificación, corroboró que la presencia de Mg^{2+} a pH alcalino contribuye a la formación de su respectivo hidróxido, y éste a su vez, propició la formación de lodos con características diferentes de sedimentación respecto a un tratamiento que sólo involucre la utilización de hidróxido de calcio [Ribeiro, et al., (2008)].

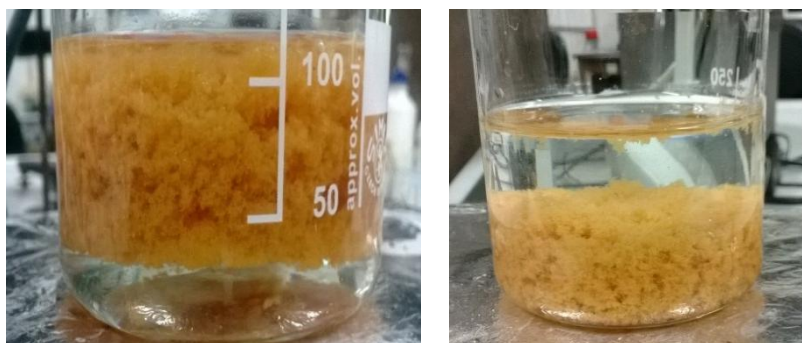


Figura 8. Sobrenadante y lodo a pH 10.0

Sin dosificación de H_2O_2 (Izquierda), sin Mg^{2+} (Derecha)

Así mismo, la oxidación previa de la pirita residual con el H_2O_2 posiblemente evitó la formación de sulfuro de magnesio y facilitó la presencia de oxi-hidróxidos de Fe^{2+} y Fe^{3+} en el sobrenadante, que en conjunto propiciaron la separación de las especies metálicas mediante coagulación por barrido [Pantoja, (2012) y Marriaga (2013)].

3.2.2 Pruebas finales.

El diseño experimental que se empleó en esta fase (Véase sección 2.3.3) se efectuó alrededor de 200 ppm de Mg^{2+} y un pH de floculación de 10.0, debido al comportamiento que presentó el proceso en función de la disminución en la concentración de hierro total, las características de sedimentación del lodo y el consumo de hidróxido de calcio que se mencionó en las pruebas preliminares.

Es así como, durante la fase final del estudio, se encontró que a una concentración de 75 ppm de Mg^{2+} y un pH de 10.5 la concentración de hierro total

fue de 0.575 ppm para una disminución de 99.9% respecto a la inicial (Tabla 4) A su vez, la concentración final de manganeso y de cinc fue < 0.072 ppm y < 0.024 ppm respectivamente.

El comportamiento en la concentración final del Fe total, Mn y Zn sugiere que la presencia de Mg^{2+} en medio alcalino permitió suprimir las fuerzas electrostáticas de repulsión entre las especies presentes en el DAM (coagulación por neutralización de cargas) y la adsorción de complejos insolubles sobre su superficie [Marriaga (2013)].

Así mismo, sugiere que la concentración de aniones y cationes durante el tratamiento posiblemente sobrepasó o fue cercano al producto mínimo de solubilidad (Kps) del hidróxido de cada metal, que se encuentra teóricamente representado como el punto mínimo de la curva de solubilidad a un pH que depende de cada especie metálica (Tabla 5).

Tabla 4. Concentración total de metales en el DAM y en el sobrenadante a 75 ppm de Mg^{2+} y pH de 10.5

Parámetro	DAM tratar	sin tratamiento	Después del tratamiento
Hierro (mg/l)		798	0.575
Manganeso (mg/l)		30	< 0.072
Cinc (mg/l)		1.1	< 0.024

De acuerdo a estas características el pH de floculación y la formación de hidróxido de magnesio facilitó la coagulación, aglomeración y posterior precipitación de las especies metálicas [Oncel et, al. (2013) y Ribeiro et, al. (2008)]. A su vez, la presencia de $Mg(OH)_2$, que es más insoluble respecto a los hidróxidos de Fe, Mn y Zn, propició el fenómeno de coagulación por barrido que ayudó a la disminución en la concentración de las especies metálicas objeto de estudio.

Tabla 5. Producto mínimo de solubilidad de hidróxidos metálicos a temperatura ambiente

Sustancia	Fórmula	Producto de solubilidad (Kps)
Hidróxido de hierro II	Fe(OH)_2	15.1
Hidróxido de hierro III	Fe(OH)_3	37.4
Hidróxido de manganeso II	Mn(OH)_2	12.7
Hidróxido de cinc	Zn(OH)_2	15.7
Hidróxido de magnesio	Mg(OH)_2	10.8

Fuente: Oncel, M., et al. (2013)

Paralelamente, durante las pruebas finales se observó en los diferentes niveles del diseño experimental (Véase sección 2.3.3) que la distribución del hierro residual en el sobrenadante osciló entre 0.1% y 0.5% respecto a la concentración de Mg^{2+} (Figura 9).

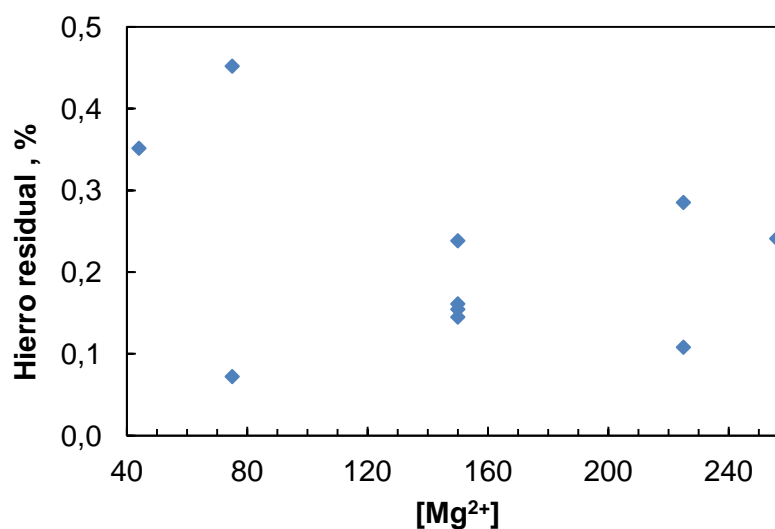


Figura 9. Hierro residual del sobrenadante

Este comportamiento indicó que la presencia de Mg(OH)_2 que inicia su formación a pH 9.5 y la termina alrededor de 11.0 facilitó la precipitación de oxi-hidróxidos

férricos que se caracterizan por su alta capacidad de intercambio aniónico [Ruby, et al., (2010)]. A su vez, la amplia área superficial del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ generó la adsorción en su superficie de las especies metálicas de Fe^{2+} y Fe^{3+} [Semerjian, et al., (2003)].

Para llevar a cabo el análisis estadístico de los datos se construyó el diagrama de Pareto estandarizado (Figura 10), en él las contribuciones de las variables se organizaron de mayor a menor importancia de forma descendente; la variable A correspondió a la concentración de Mg^{2+} y B al pH de floculación.

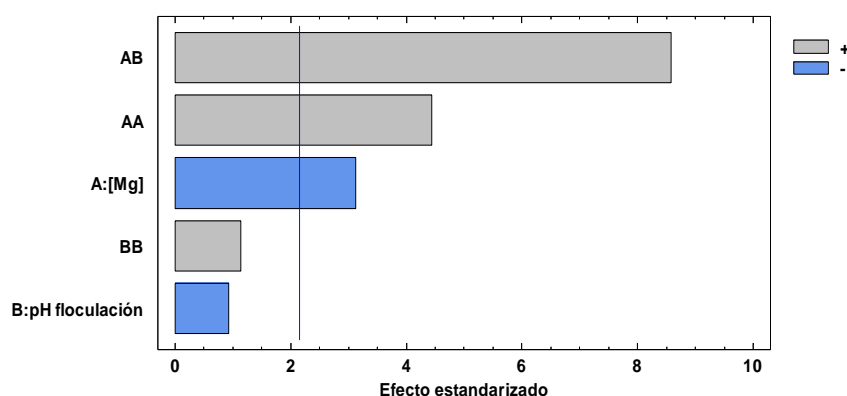


Figura 10. Diagrama de Pareto estandarizado para la concentración de hierro total

De acuerdo a esto, en el diagrama estandarizado los efectos de color gris (+) fueron directamente proporcionales a la variable de respuesta (concentración de hierro total), mientras los de color azul (-) fueron inversamente proporcionales. Los efectos que sobrepasaron la línea azul son los que poseen una mayor significancia estadística sobre la variable de respuesta.

De esta manera, se encontró que para los niveles experimentales objeto de estudio la interacción entre la concentración de Mg^{2+} y el pH de floculación (AB) fue estadísticamente significativa y directamente proporcional a la concentración de hierro total en un intervalo de confianza del 95%.

Se implementó una regresión estadística de segundo orden con dos variables independientes: (Ecuación 11), en ella los coeficientes de la ecuación indicaron el efecto de cada uno de los factores sobre la concentración de hierro total con un R^2 de 88.9 %.

$$[\text{Fe}] = 106.089 - 0.328977A - 15.8093B + 0.0000954895A^2 + 0.0296507AB + 0.559481B^2$$

(Ecuación 11)

A partir de éstas condiciones estadísticas se obtuvo el diagrama de contornos de la superficie de respuesta estimada (Figura 11). En ella los puntos blancos representaron los niveles del diseño experimental, la zona azul mostró los niveles que alcanzaron hasta 0.575 ppm de hierro total para una disminución máxima en la concentración de 99.9%; y las zonas de color verde los que mostraron una concentración de hierro alrededor de 3.608 ppm para una disminución mínima de 99.6%.

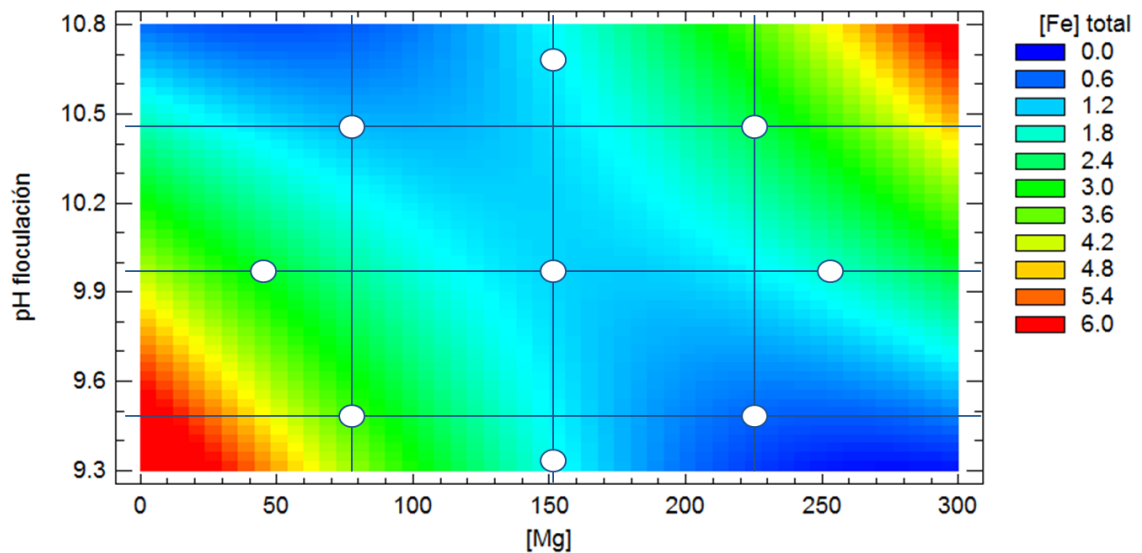


Figura 11. Contornos de la superficie de respuesta estimada para la concentración de hierro total

A pesar que el tratamiento mostró un comportamiento similar en términos de disminución en la concentración de hierro, el diagrama de contornos de la superficie de respuesta estimada permitió corroborar que la interacción entre la concentración de Mg^{2+} y el pH de floculación inciden directamente en la concentración de hierro total (Figura 11).

Es así como se observó en el diagrama de contornos que a pH 9.5 un incremento en la concentración de Mg^{2+} favoreció paulatinamente la precipitación de los hidróxidos de hierro, debido a que el $Mg(OH)_2$ inicia su precipitación a ese pH de floculación de acuerdo con la reacción (Ecuación 12), y ha demostrado ser eficiente en la remoción de coloides y sólidos suspendidos en aguas residuales [Marriaga (2013)].



Por el contrario a un pH de floculación de 10.5 un incremento en la concentración de Mg^{2+} (Figura 11) posiblemente proporcionó un efecto que mitigó la capacidad adsorbente que caracteriza al $Mg(OH)_2$.

Paralelamente, la presencia de Mg^{2+} propició la formación de un lodo fino y compacto que facilitó la separación del sobrenadante. De acuerdo a esto, al comparar la velocidad de sedimentación del tratamiento con y sin dosificación de Mg^{2+} se observó una disminución del 21% en el volumen final del lodo cuando el tratamiento recibió una dosificación de Mg^{2+} a un pH de floculación de 10.5; aunque la velocidad de sedimentación de los dos sistemas fue similar (Figura 12), el volumen final del lodo que se formó podría incidir en el escalamiento posterior del proceso y en la separación del sobrenadante.

De acuerdo a esto, la existencia del $Mg(OH)_2$ ayudó en la formación de un lodo con características de sedimentación diferente, respecto a uno que solo involucre neutralización con $Ca(OH)_2$ o $NaOH$ [Ribeiro et al. (2008)].

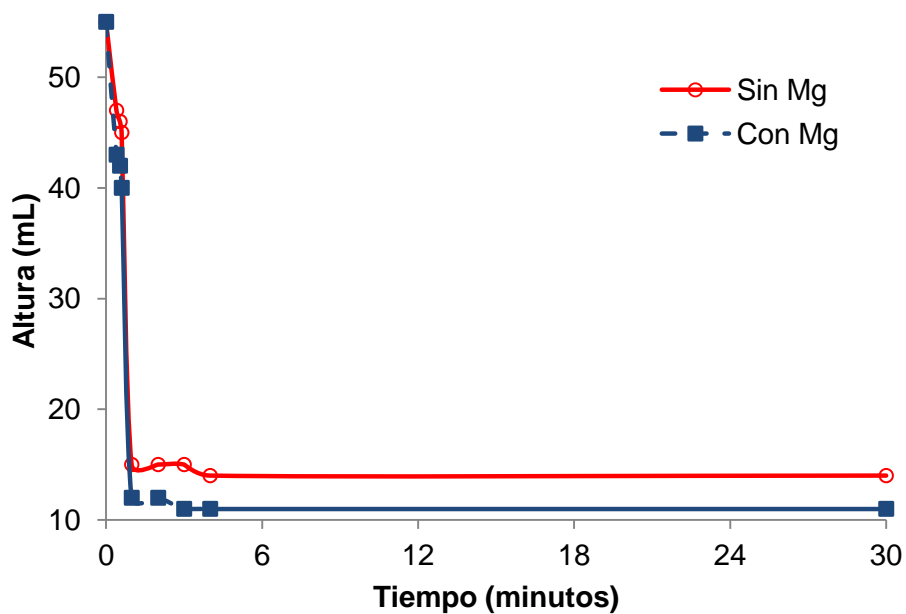


Figura 12. Velocidad de sedimentación con y sin Mg^{2+}

La relación de lodo respecto al volumen de DAM que se trató fue de 6.6 Kg de éste en base seca por metro cúbico para el tratamiento que incluyó dosificación de 75 ppm de Mg^{2+} a un pH de floculación de 10.5 (Figura 13).

Los lodos que provienen de DAM de carbón se caracterizan por la notable presencia de óxidos e hidróxidos de hierro, que se podrían recuperar y aprovechar como catalizador o adsorbente en tratamientos que busquen eliminar compuestos azoicos de residuos acuosos con tintas [Layara et, al. (2012)], en la producción de pigmentos para colorantes o como agregados en la producción de materiales para la construcción [Hedin (2003)].



Figura 13. Lodos del tratamiento
Izquierda (hidratado), Derecha (sin agua)

Por otra parte, se comparó el rendimiento y el costo del tratamiento con dosificación de Mg^{2+} frente a un proceso reportado en la literatura que involucraba un tratamiento convencional y un electroquímico (Tabla 6).

El proceso convencional evaluó la neutralización química con hidróxido de sodio (1N) a temperatura ambiente [Oncel, et, al. (2013)], éste alcanzó una disminución de 99.9% en la concentración de Fe total y de 99.5% en la de Mn y Zn con un costo de \$13004/m³.

El tratamiento electroquímico involucró electrocoagulación con electrodos de hierro [Oncel, et, al. (2013)], éste proporcionó una disminución de 99.9% en la concentración de los tres metales y un costo de \$6429/m³.

El presente estudio con 75 ppm de Mg^{2+} dosificado y un pH de floculación de 10.5 presentó un costo de \$3918/m³ con una disminución de 99.9% en la concentración de Fe total, Mn y Zn.

Tabla 6. Cuadro comparativo frente a otros tratamientos

Parámetro	Oncel et. al (2013)		Estudio actual
	<i>Neutralización química (NaOH)</i>	<i>Electrocoagulación con electrodos de Fe</i>	
pH inicial	2.4	2.4	2.3
Disminución [Fe], (%)	99.9	99.9	99.9
Disminución [Mn] y [Zn], (%)	99.5	99.9	>99.9
Costo, \$/m ³	13004	6429	3918
Ahorro, \$/m ³	9089	2514	---

A pesar que el comportamiento en la concentración final de los metales fue similar respecto a los que reportó Oncel et, al. (2013), el tratamiento con dosificación de Mg^{2+} proporcionó un ahorro del 69.9% en el costo (\$/m³) frente al tratamiento convencional de neutralización, y del 39.1% respecto al que incluyó electrocoagulación de hierro.

En consecuencia, la presencia de Mg^{2+} posiblemente facilitó la desestabilización de las especies Fe, Mn y Zn solubles en el DAM [Li, et al., (2010)], así mismo ayudó en el proceso de coagulación y precipitación de estos a un menor costo por m³, debido a que el $Mg(OH)_2$ por su naturaleza altamente insoluble y por su gran área superficial propició la coagulación por barrido, el arrastre de las especies metálicas y facilitó la formación de un lodo compacto [Semerjian, et al., (2003) y Ribeiro, et al., (2008)].

Finalmente, este comportamiento contrastó con el consumo de insumos que se requiere para la precipitación de hidróxidos metálicos cuando se efectúa solo neutralización química [Oncel, et, al. (2013)], con el consumo de energía eléctrica adicional que requiere en un proceso de electrocoagulación y con las características del lodo.

3.3 Efecto de la concentración de Mg^{2+} y el pH de floculación sobre el color real y la turbidez

En esta sección se analizó el comportamiento del color real, la turbidez en función de la concentración de Mg^{2+} y el pH de floculación durante las pruebas preliminares y finales. Para el análisis de los datos se empleó la herramienta computacional STATGRAPHICS® Centurion XV y Microsoft Excel.

3.3.1 Pruebas preliminares.

Durante ésta fase del estudio se observó que la formación de hidróxidos metálicos durante la coagulación propició la disminución en la magnitud del color real; y su vez, la presencia de Mg^{2+} facilitó la separación de silicatos y arcillas que llevaron a una disminución adicional en la turbidez. (Figura 14).

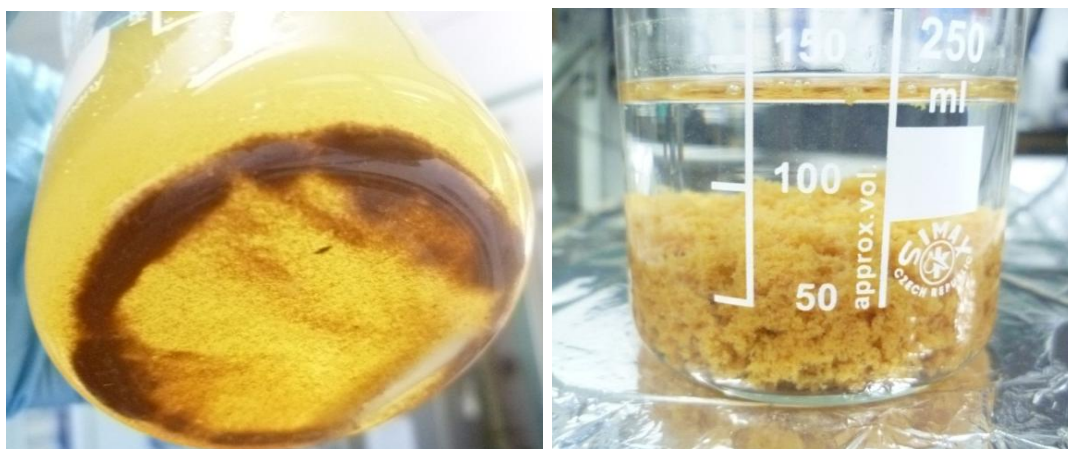


Figura 14. Características físicas del DAM durante el tratamiento
Izquierda (antes), Derecha (después)

Es así como se encontró que a una concentración de Mg^{2+} de 200 ppm y llevando a cabo la floculación a pH 10.0, se alcanzó una disminución en el color real de 98.2% y en la turbidez de 99.5%; con una incertidumbre entre 0.1% y 0.3% que se derivó de un error sistemático inherente a la medición, al analista o a los instrumentos que se emplearon.

El tratamiento en ausencia de Mg^{2+} y H_2O_2 respecto al que incluyó dosificación no mostró cambios significativos en la magnitud del color real y alcanzó una

disminución promedio de 96.2%. En este caso el comportamiento del color real confirmó la separación de los coloides orgánicos y de los metales del DAM en forma de hidróxidos insolubles, siendo éstas las especies típicas que aportan color en aguas residuales [Cárdenas (2000)].

Por el contrario, la magnitud en la turbidez se afectó con la ausencia de Mg^{2+} y H_2O_2 , es así como el sobrenadante presentó una disminución del 86.9% cuando no se efectuó la dosificación de Mg^{2+} , y del 84.7% cuando no se añadió el H_2O_2 (Figura 15); de acuerdo a estas características el rendimiento en la disminución de la turbidez se afectó en un 12.6% y un 14.8% respectivamente frente al tratamiento que incluyó la dosificación de 200 ppm de Mg^{2+} .

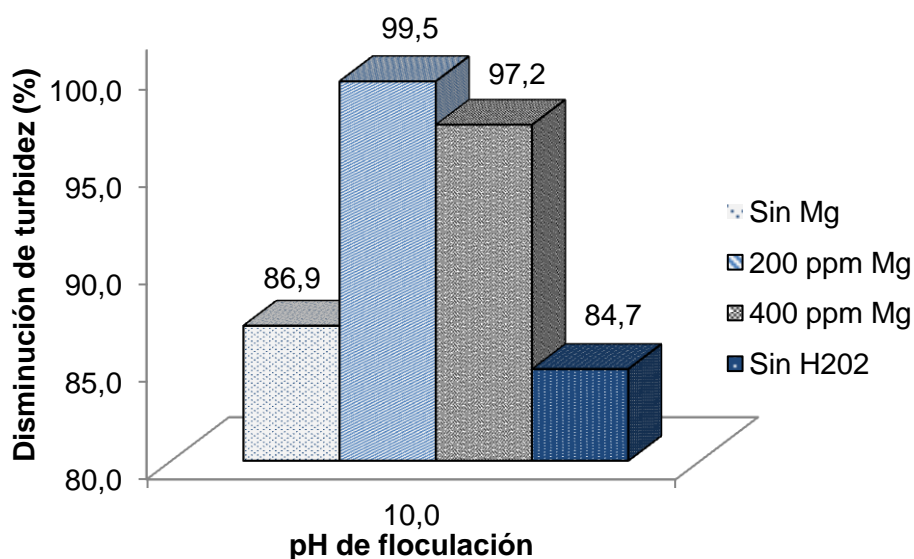


Figura 15. Efecto del H_2O_2 y la concentración de Mg^{2+} sobre la turbidez.

En consecuencia el comportamiento que presentó la turbidez sin dosificación de Mg^{2+} mostró que ésta especie en condiciones alcalinas posiblemente formó hidróxido de magnesio con carga superficial positiva, que atraía los demás hidróxidos metálicos con carga superficial opuesta [Semerjian, et al., (2003)].

Por consiguiente, el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ desestabilizó las partículas coloidales que permanecían en suspensión y le aportaban turbidez al drenaje, lo que facilitó la posterior precipitación de éstas en forma de hidróxidos; así como el arrastre de arcillas y silicatos, especies típicas que aportan turbidez al agua residual [Ribeiro (2008) y Cárdenas (2000)].

Paralelamente, la presencia de H_2O_2 posiblemente contribuyó a la oxidación de la pirita residual (FeS_2) y mitigó la formación de sulfuro de magnesio (MgS) que en medio acuoso es precursor de sulfuro de hidrógeno (H_2S) [Gessner H., (1995) y Benatti C., et al. (2009)]. A su vez, la oxidación permitió la existencia de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que ayudó en la adsorción de otros metales durante la precipitación [LaGrega, et, al. (1996)].

3.3.2 Pruebas finales.

Durante esta fase del estudio se observó que la presencia de Mg^{2+} y el pH de floculación favorecían la coagulación y precipitación de hidróxidos metálicos, arcillas, silicatos y materia orgánica presentes en el drenaje (Figura 16).

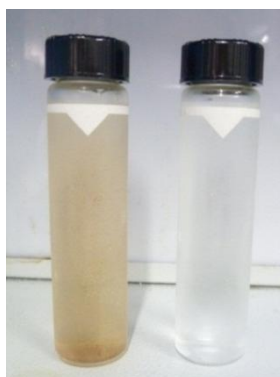


Figura 16. DAM antes y después del tratamiento
Izquierda (antes), Derecha (después).

A una concentración de 75 ppm de Mg^{2+} y un pH de 10.5 la magnitud del color real en el sobrenadante fue de 19.8 unidades Pt-Co para una disminución máxima de

97.9% (Tabla 7). A su vez, bajo las mismas condiciones experimentales la turbidez presentó una disminución del 96.0%.

Tabla 7. Color real y turbidez en el DAM y el sobrenadante a 75 ppm de Mg^{2+} y pH 10.5

	Color real (Pt-Co)	Turbidez (NTU)
DAM sin tratamiento	941	52
Sobrenadante del tratamiento	19.8	1.0
Disminución (%)	97.9	96.0

a) Color real

El comportamiento en la magnitud del color real mostró que la distribución de este parámetro en el sobrenadante osciló entre 2.1% y 3.6% respecto a la concentración de Mg^{2+} (Figura 17), lo que indicó que el tratamiento logró la separación de las especies metálicas, en forma de hidróxidos, y de la materia orgánica (humus y pigmentos vegetales) responsable del color en el agua [Cárdenas (2000)].

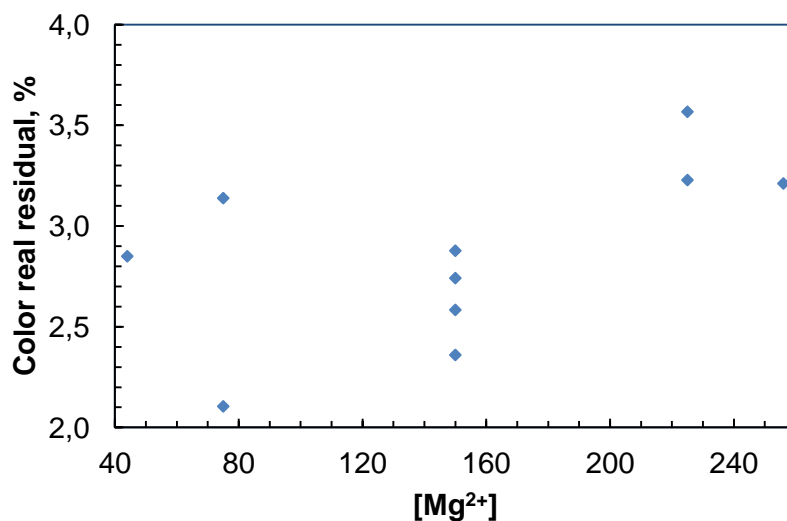


Figura 17. Color real residual en el sobrenadante.

A su vez, el análisis estadístico indicó que la variable que presentó el efecto más significativo sobre la disminución en la magnitud de color real en un intervalo de confianza del 95% fue la combinación entre concentración de Mg^{2+} y el pH de floculación (AB) con un R^2 del 80.0% (Figura 18).

Es así como el color real mostró un comportamiento similar respecto a la disminución en la concentración de Fe total, Mn y Zn. De acuerdo a estas características el tratamiento indicó que la presencia de Mg^{2+} a un pH alcalino permitió la desestabilización de coloides de naturaleza orgánica, que provienen de la descomposición parcial de restos de plantas, animales y microorganismos (humus), o son el producto de la extracción de sustancias de origen vegetal; siendo todos estos responsables en gran medida del color en el agua [Cárdenas (2000)]. A su vez, el Mg^{2+} a pH alcalino propició la coagulación y adsorción de las especies metálicas de Fe, Mn y Zn en forma de hidróxidos [Semerjian, et al., (2003)].

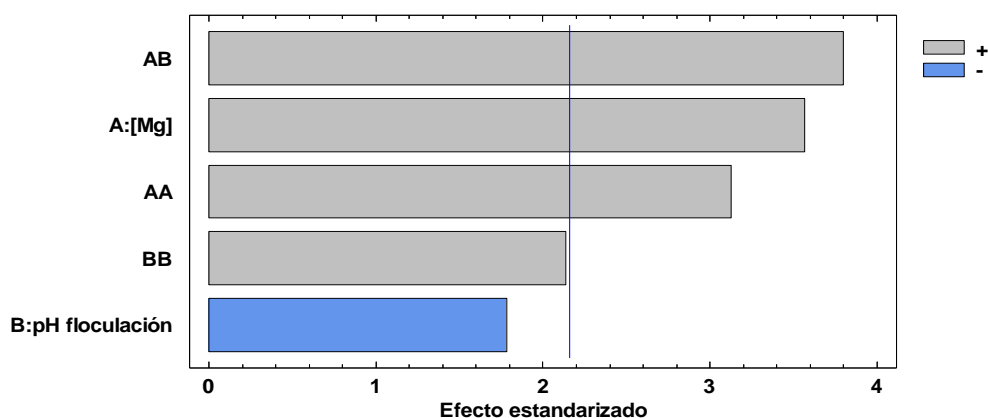


Figura 18. Diagrama de Pareto estandarizado para el color real

b) Turbidez

La presencia de Mg^{2+} favoreció la disminución en la turbidez, es así como el tratamiento a un pH de floculación de 10.5 con 75 ppm de Mg^{2+} alcanzó una disminución de 96.0% (Figura 19). De acuerdo a esto el rendimiento en dicho

parámetro se afectó en un 35.0% y 21.3% frente al tratamiento que no incluyó dosificación de Mg^{2+} y H_2O_2 a la misma condición de pH.

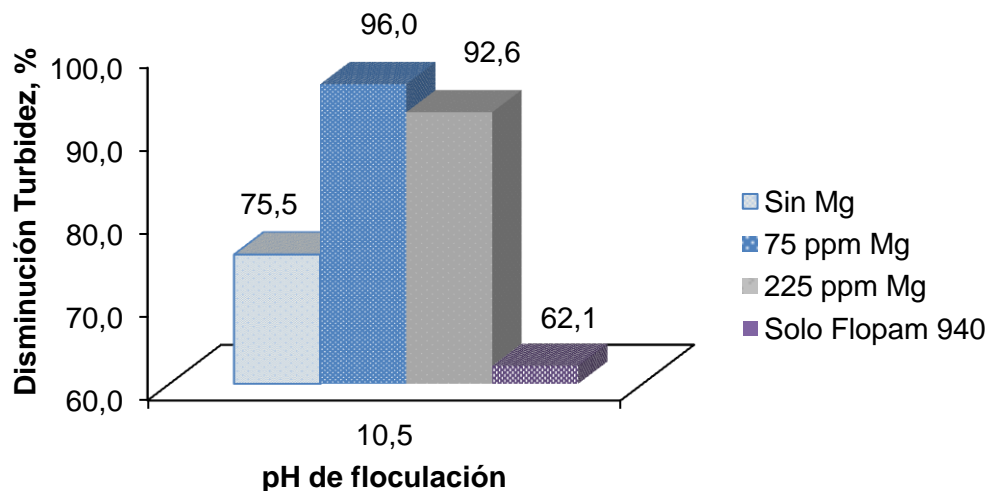


Figura 19. Efecto de la concentración de Mg^{2+} sobre la turbidez

De esta manera, posiblemente se propició la separación de coloides inorgánicos del efluente, que son fuente primaria de turbidez y se asocian a materiales arcillosos y agregados de silicatos, con la formación de $Mg(OH)_2$ altamente insoluble, que posiblemente generó con los demás hidróxidos metálicos una masa envolvente de complejos insolubles que atrapó los agregados de silicatos coloidales y generó la precipitación conjunta de ellos [Xiao, et al., (2009)].

A su vez, la presencia de $Mg(OH)_2$ posiblemente facilitó el intercambio iónico con las especies arcillosas del drenaje, lo que permitió aprovechar las zonas con carga negativa que caracterizan a este tipo de partículas inorgánicas [Lagrega, et al., (1996)].

Paralelamente, el tratamiento que incluyó adición de $Ca(OH)_2$ y Flopam 940 presentó una disminución de 62.1% (Figura 19) posiblemente porque el polímero se adhirió por electrostática a los coloides y coaguló por puente químico [Martínez, et al. (2007)].

Por otra parte, el consumo de $Ca(OH)_2$ respecto al pH de floculación mostró que se necesitaron 2781 ppm de este hidróxido a pH 10.0, para alcanzar una

disminución en la turbidez de 93.5% (Figura 20). A su vez, un cambio de pH a 10.7 registró una disminución de 93.8% y generó un incremento en el consumo del Ca(OH)_2 de 35.2%; esto implicó que la interacción entre el Mg^{2+} disponible y la concentración de OH^- determinaron el comportamiento de la turbidez y el consumo de hidróxido de calcio .

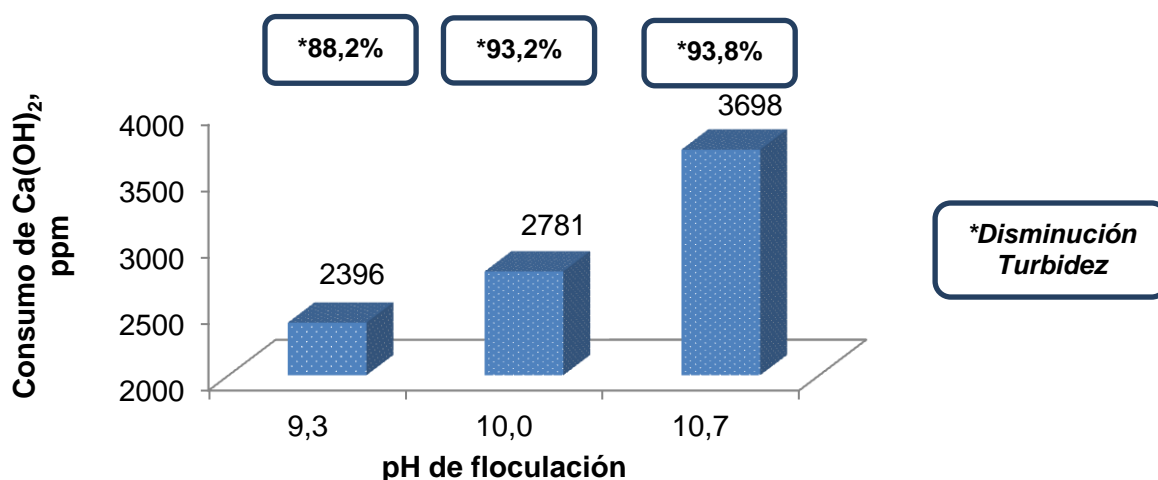


Figura 20. Consumo de Ca(OH)_2 respecto al pH de floculación a 150 ppm de Mg^{2+}

De acuerdo a esto un incremento en la concentración de OH^- propició la formación del Mg(OH)_2 , aunque a un pH de 10.7 se afectó la eficiencia en función de la turbidez, posiblemente debido a que la reacción de formación del Mg(OH)_2 se desplazó completamente hacia la formación de éste a pH 10.0 lo que facilitó la coagulación y adsorción de las especies metálicas y de los agregados de silicatos [Marriaga (2013)].

En resumen, durante esta sección se observó que para el intervalo que se estudió la concentración de Mg^{2+} y el pH de floculación fueron estadísticamente significativos sobre la magnitud de color real y la turbidez con un nivel de confianza del 95%.

La dosificación de 75 ppm de Mg^{2+} a pH 10.5 permitió una disminución del 97.9% el color real y 96.0% en la turbidez. A su vez, el rendimiento de este último parámetro se redujó en un 21.3% y un 35.0% en ausencia de Mg^{2+} y H_2O_2 .

3.4 Efecto de la concentración de Mg^{2+} y el pH de floculación en la concentración de SO_4^{2-}

Se analizó el comportamiento de la concentración final de sulfatos durante las pruebas preliminares y finales. Para el análisis de los datos se emplearon las herramientas computacionales que se mencionaron en la sección 3.3.

3.4.1 Pruebas preliminares.

El tratamiento sin dosificación de Mg^{2+} y sin previa oxidación con H_2O_2 a pH 10.5 presentó una disminución de 78.7% y 79.7% respectivamente, resultado que contrastó con el tratamiento que incluyó la dosificación de 75 ppm de Mg^{2+} que alcanzó una disminución de 96.2% (Figura 21).

De acuerdo a esto el comportamiento en el contenido de sulfatos en ausencia de Mg^{2+} (78.7%) y de H_2O_2 (79.7%) se atribuyó posiblemente a la precipitación de yeso y a la formación de hidroxí-sulfato herrumbe verde $[\text{Fe}(\text{II})_4 \text{Fe}(\text{III})_2 \text{OH}_{12}]^{++}$ $[\text{SO}_4 8\text{H}_2\text{O}]^-$ también conocido como “Green rusts” GR $(\text{SO}_4)^{-2}$.

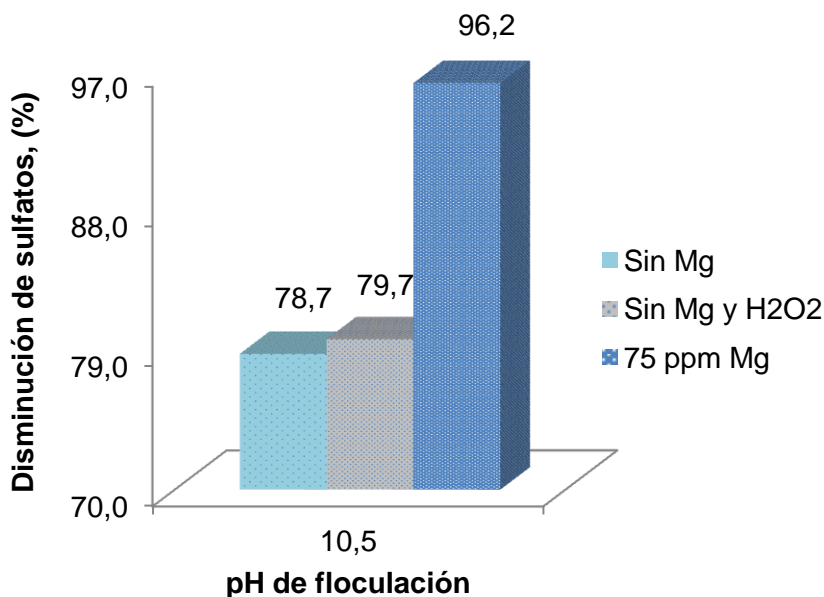
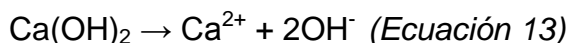


Figura 21. Disminución de sulfatos con y sin dosificación de Mg^{2+}

La formación y precipitación de yeso se derivó del consumo de hidróxido de calcio en la etapa de floculación (Ecuación 13 y 14). Una concentración de sulfatos superior a 2500 mg/l en presencia de calcio lleva el producto de solubilidad por encima del punto de saturación y propicia la precipitación de este [Aube, et, al. (2003)].



Por otra parte, posiblemente ocurrió la formación del GR $(\text{SO}_4)^{-2}$, que se caracteriza por ser un estructura constituida por capas de hidróxido de Fe (II) y Fe (III) con carga positiva, producto de la sustitución de algunos iones de Fe^{2+} en el Fe(OH)_2 por iones de Fe^{3+} que se estabilizan a través del encapsulamiento de aniones, tales como SO_4^{2-} (Figura 22); de hecho existen varias familias estructurales de GR que dependen de la naturaleza de los aniones que se intercalan [Ruby, et, al. (2006)].

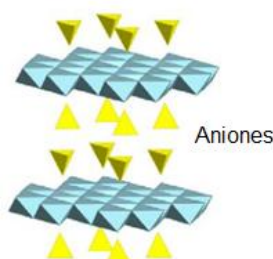


Figura 22. Estructura teórica del Green rusts

Fuente: Jolivet, et, al. (2006)

3.4.2 Pruebas finales.

El análisis estadístico con un R^2 del 91.8% indicó que la concentración de Mg^{2+} presentó el efecto más significativo sobre la concentración final de sulfatos (Figura 23) en un intervalo de confianza del 95%, lo que mostró que la presencia de Mg^{2+}

favoreció una disminución adicional en la concentración de sulfatos (96.2%) frente al tratamiento que no incluyó dosificación.

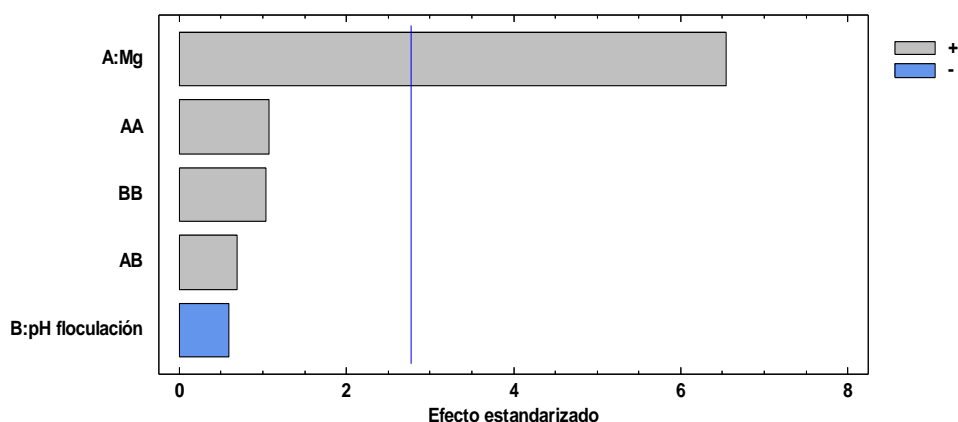


Figura 23. Diagrama de Pareto estandarizado para la concentración de sulfatos

De acuerdo a esto, durante el proceso de coagulación en presencia de Mg^{2+} posiblemente existió un fenómeno de co-precipitación de los iones de Fe^{2+} , Fe^{3+} y Mg^{2+} , que inicialmente llenaron los sitios octaédricos del $Fe(OH)_2$ y formaron hidróxidos de doble capa de $Mg-Fe(II)-Fe(III)$ con carga positiva que se alternaban con capas intermedias de aniones (Figura 24), entre ellos el SO_4^{2-} [Feder, et, al. (2005) y Jolivet, et, al. (2006)]

Las capas de hidróxidos de $Mg-Fe(II)-Fe(III)$ que son compuestos de la familia de las brucitas se caracterizan por su capacidad para atrapar aniones orgánicos e inorgánicos entre sus estructuras octaédricas, las uniones entre las capas de los hidróxidos en formación son relativamente débiles y presentan carga positiva, características que le dan propiedades de intercambio aniónico [Halajnia, et, al. (2012) y Ruan, et, al. (2013)].

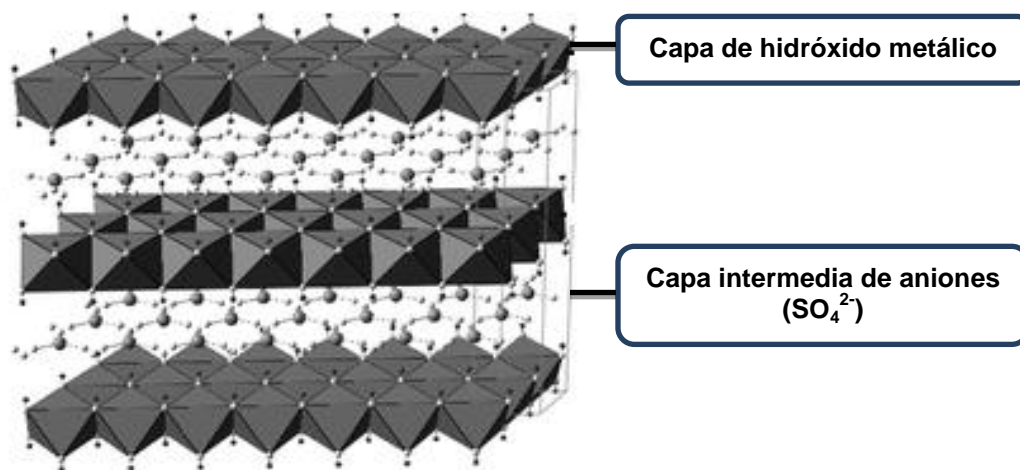


Figura 24. Estructura de capas entre los hidróxidos metálicos y aniones

A su vez, durante la formación de los hidróxidos en cuestión posiblemente existió una relación de competencia entre los aniones SO_4^{2-} y OH^- , ya que la selectividad del intercambio aniónico generalmente se relaciona con el tamaño, el radio iónico y la carga del anión; de acuerdo a esto el SO_4^{2-} probablemente se adsorbió más rápidamente que el OH^- y quedó atrapado entre las capas de los hidróxidos de Mg-Fe(II)-Fe(III) [Halajnia, et, al. (2012)].

Paralelo a esto, al comparar este tratamiento con otros que sólo efectuaron neutralización química con CaO y Ca(OH)_2 [Emma, et, al. (2014)], se encontró que la dosificación de Mg^{2+} favoreció la disminución de la concentración final de sulfatos con un incremento en el rendimiento del 37.0% (Tabla 8). Así mismo, el tratamiento con dosificación de Mg^{2+} a pH 9.5 redujo el consumo de Ca(OH)_2 en un 33.8%, respecto a la investigación que adelantaron Emma et, al. (2014). A su vez, el consumo de Ca(OH)_2 en dicha investigación a pH 9.5 fue equivalente al que presento el tratamiento a un pH de floculación de 10.5 con dosificación de Mg^{2+} , lo que indica que la neutralización química posiblemente demanda un consumo superior de Ca(OH)_2 .

Tabla 8. Cuadro comparativo frente a otros tratamientos

Parámetro	Emma et. al (2014)	Estudio actual	
	<i>Neutralización química</i>	<i>Con 75 ppm Mg^{2+}</i>	
pH inicial	2.6	2.3	2.3
pH final	9.5	9.5	10.5
Consumo de CaO, (ppm)	3057	----	----
Consumo de $Ca(OH)_2$, (ppm)	3432	2271	3313
Disminución de SO_4^{2-} , (%)	60.0	96.0	96.2

En consecuencia, la dosificación de Mg^{2+} favoreció la disminución en la concentración final de sulfatos, a través de mecanismos de adsorción y coagulación por barrido que posiblemente promovió el $Mg(OH)_2$ durante su formación y posterior precipitación.

3.5 Resumen general de resultados.

La dosificación de Mg^{2+} y el pH de floculación fueron estadísticamente significativos y directamente proporcionales en la disminución del color real, la turbidez y la concentración de Fe total en el intervalo experimental que fue objeto de estudio con un nivel de confianza del 95%.

El tratamiento con 75 ppm de Mg^{2+} y a un pH de floculación de 10.5 presentó una disminución de 99.9% en la concentración de Fe total, 97.9% en el color real, 96.0% en la turbidez; y a su vez, alcanzó una concentración de Mn <0.072 ppm y de Zn <0.024 ppm (Tabla 9 y Figura 25).

Paralelo a esto, la concentración de Mg^{2+} fue directamente proporcional a la disminución en la concentración de sulfatos (96.2%) posiblemente debido a la formación de hidróxidos de doble capa de Mg^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} (brucitas) que facilitaron la adsorción de los aniones (SO_4^{2-}). Los parámetros fisicoquímicos que se evaluaron en el DAM tratado, a excepción del color real y el pH (previo ajuste a

9.0, véase sección 2.3.4), cumplen con los límites permisibles para descarga que estipula el Ministerio del Medio Ambiente en Colombia.

Tabla 9. Resumen de resultados (Mg^{2+} = 75 ppm y pH floculación 10.5)

Parámetro	Valor permitido*	DAM sin tratar	Después del tratamiento
pH	5.0 – 9.0	2.3	9.0
Hierro (mg/l)	< 10	798	0.575
Manganeso (mg/l)	< 2	30	< 0.072
Cinc (mg/l)	< 2	1.1	< 0.024
Color real (Pt-Co)	< 15	941	19.8
Turbidez (NTU)	< 2	52	1.0
Sulfatos (mg/l)	<400	3480	133

* **Fuente:** Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible - Decreto 1594 de 1984.

El costo estimado de los insumos para llevar a cabo el tratamiento del DAM fue \$3918/m³ entre los que se incluye el Ca(OH)₂, el polímero, el H₂O₂, el ácido oxálico y la aleación AZ31 (Tabla 10). Así mismo, se obtuvo una disminución del 21% en el volumen final del lodo y una formación de 6.6 Kg/m³ de éste en base seca con un consumo de Ca(OH)₂ de 3313 ppm.

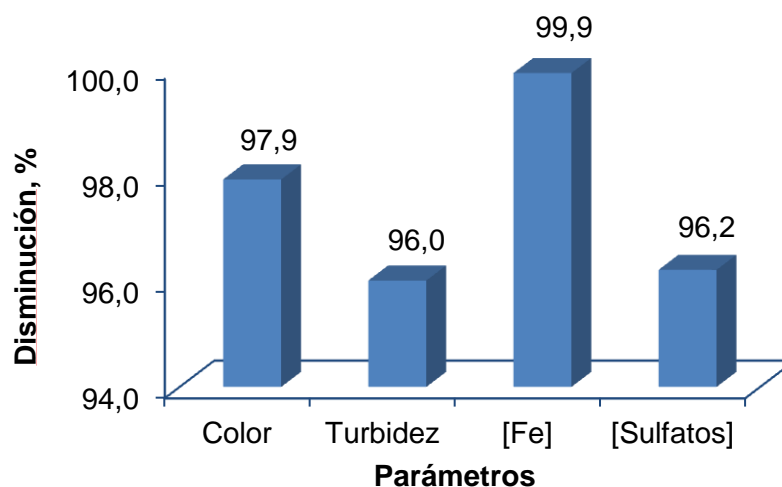


Figura 25. Disminución de parámetros en el sobrenadante

Tabla 10. Resumen del costo estimado para el tratamiento del DAM

Insumo	\$/Kg	\$/m³ de DAM
Hidróxido de calcio	1000	3313
Peróxido de hidrógeno	3000	386
Aleación AZ31	2484	186
Ácido oxálico	5000	2
Polímero Flopam 940	4658	29
Ácido clorhídrico	2725	3
Costo estimado total		3918

Fuentes: Agenquímicos Ltda., Alibaba.

CONCLUSIONES

Por medio de floculación química a pH 10.5 empleando hidróxido de calcio y Flopam 940 en el drenaje ácido de una mina de carbón, se logró remover cerca del 97.9% de color real, el 62.1% de la turbidez, el 99.3% del contenido de hierro y el 78.7% de iones sulfatos. Así mismo se alcanzó una concentración <0.072 ppm de manganeso y <0.024 ppm de cinc.

Sin embargo, cuando se empleó H_2O_2 (50 ppm) para oxidar previamente los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} presentes en el drenaje, y con la adición de iones Mg^{2+} (75 ppm) obtenida a partir de una solución de oxalato de magnesio, que se preparó por disolución química de una placa de aleación AZ31, se logró mejorar la disminución de la turbidez (96.0%) y el contenido final de iones sulfatos (96.2%).

A su vez, se observó que los flóculos mejoraron las propiedades de sedimentación al utilizar Mg^{2+} como coadyuvante en el proceso de coagulación, lo que se reflejó en una disminución de su volumen en un 21.0%. Los resultados obtenidos se atribuyeron a la formación de hidróxidos de doble capa formados por iones de Mg^{2+} y Fe^{3+} .

REFERENCIAS

Aderlene M., et al., "Treatment of high manganese mine water with limestone and sodium carbonate", Journal of cleaner production hazardous materials, 29 pp. 11-19, (2012).

Aubé B. and Cinck J. Lime treatment of Acid Mine Drainage in Canadá: Brazil-Canada Seminar on Mine Rehabilitation 1-12 (2003).

Bassam A., et al., "Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes", Separation and Purification Technology 86, pp. 248-254 (2012).

Barrenechea A., "Coagulación", Tratamiento de aguas, Capitulo Cuatro, pp. 151-223 (1996).

Benatti C., et al., "Sulfate removal from waste chemicals by precipitation", Journal of Environmental Management 90, pp. 504-511 (2009)

Bouhezila, F., Hariti, M., Lounici, H. & Mameri, N., "Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor", Desalination 280, pp. 347-353 (2011).

Cárdenas Yolanda, "Tratamiento de agua: Coagulación y floculación", Evaluación de Plantas y Desarrollo Tecnológico, Lima, Perú (2000).

Cheng H., Yuanan H., et al., "Geochemical process controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems", Journal of hazardous materials, 165 pp. 13-26, (2009).

Chandra A., Gerson A., "The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective", Surface Science Reports 65, pp. 293-315, (2010).

Decreto 1594 de 1984, "Uso del agua y vertimientos líquidos", Ministerio de agricultura y medio ambiente de Colombia, (1984).

Díaz, A., et al., "Biosorción de Fe, Al y Mn de drenajes ácidos de mina de carbón empleando algas marinas sargassum sp. en procesos continuos", Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, 30. pp. 34-48 (2003).

Donneys, D., "Uso combinado de electrodisolución y floculación para el tratamiento de lixiviados", Tesis de Maestría en Ingeniería química, Escuela de ingeniería química, Universidad del valle, Cali, Colombia (2013).

Emma, T., et al., "Acid mine drainage treatment using by-products from quicklime manufacturing as neutralization chemicals" Chemosphere, 117 pp. 419-424 (2014).

Feder F., et al., "In situ Mössbauer spectroscopy: Evidence for green rust (fougerite) in a gleysol and its mineralogical transformations with time and depth", Geochimica Cosmochimica Vol. 69, No. 18, pp. 4463–4483, (2005).

Gessner Hawley," Diccionario de química y de productos químicos", Ediciones Omega S.A, Barcelona, España (1995)

Halajnia, A., Oustan S., Najafi N., et al., "The adsorption characteristics of nitrate on Mg–Fe and Mg–Al layered double hydroxides in a simulated soil solution", Applied Clay Science 70, pp. 28-36 (2012).

Hedin R., "Recovery of marketable iron oxide from mine drainage", National Meeting of the American Society, pp.517-526 (2003).

Hocheol S., Yim G, et al., "Pilot-scale passive bioreactors for the treatment of acid mine drainage: Efficiency of mushroom compost vs. mixed substrates for metal removal", *Journal of Environmental Management* 111, pp. 150-158 (2012).

Huang, X., et al., "Removal of petroleum sulfonate from aqueous solutions using freshly generated magnesium hidroxide", *Journal of hazardous materials Colloids and surfaces*, 219-220 pp. 82-88, (2012).

Jolivet, J., et al., "Iron oxides: From molecular clusters to solid a nice example of chemical versatility" *C. R. Geoscience*, 338, pp. 488-497 (2006).

Kim J., et al., "Hydrogeochemicals processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters", *Applied geochemistry*, 26 pp. 1777-1791, (2011).

Kirk D., "Recovery of iron as a form of ferrous acetate precipitates from low grade magnetite ore", *Chemical engineering research and design*, 88 pp. 1467-1473, (2010).

LaGrega M., et, al. "Gestión de residuos tóxicos tratamiento, eliminación y recuperación de suelos", Volumen I y II, McGraw-Hill, España, pp. 220-221, 760 (1996).

Layara S., Gomes R., et, al. "Recovery of iron oxides from acid mine drainage and their application as adsorbent or catalyst", *Journal of Environmental Management* 111, pp. 55-60 (2012).

Li W., et al., "Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation – flocculation and powder activated carbon adsorption", *Desalination, Chemical engineering research and design*, 264 pp. 56-62, (2010).

Luptakovaa A., et al., "Application of physical–chemical and biological–chemical methods for heavy metals removal from acid mine drainage", *Process Biochemistry* 47, pp. 1633–1639 (2012)

Marriaga N., "Uso combinado de electrodisolución, heterocoagulación y decoloración alcalina para el tratamiento de vinazas", Tesis de doctorado en ingeniería química, Escuela de ingeniería química, Universidad del valle, Cali, Colombia (2013).

Martínez F., et, al. "Tratamiento de aguas residuales industriales mediante electrocoagulación y coagulación convencional" Tesis doctoral en Ingeniería Química, Universidad de Castilla la Mancha (2007).

McMinn W., et al., "Effect of shear on concentrated hydrous ferric floc rheology", *Water research*, 38 pp. 1873-1883, (2004).

Oncel M., Muhcu A., Demirbas E., Kobia M., "A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater", *Journal of environmental chemical engineering*, artículo en proceso, (2013).

Pozo S., Puente, I., Lagüela S., & Veiga M., "Techniques to correct and prevent acid mine drainage: A review", *DYNA* 81 (186), pp. 73-80, (2014).

Pantoja E., "Aplicación de la electrocoagulación y floculación sobre el tratamiento del drenaje ácido de minas de carbón", Tesis de ingeniería química, Escuela de ingeniería química, Universidad del valle, Cali, Colombia (2012).

Perkin Elmer Instruments, "Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry", Handbook Perkin Elmer instruments, USA, (1982).

Restrepo, H., "Evaluación del proceso de coagulación – floculación de una planta de tratamiento de agua potable", Tesis de ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia (2009).

Ribeiro B., Paim T., Rocha S., "Utilización de hidróxido de magnesio en la precipitación de metales pesados", Revista de la facultad de ingeniería, universidad de Atacama, 22 pp.26–32, (2008).

Ruan Xiuxiu, Song Huang, Hua Chen, Guangren Qian "Sorption of aqueous organic contaminants onto dodecyl sulfate intercalated magnesium iron layered double hydroxide", Applied Clay Science 72, pp. 96-103 (2013).

Ruby C., Aissa R., Géhin A, Cortot J., Abdelmoula M., and Génim J.M. "Green rust synthesis by coprecipitation of Fe(II)-Fe(III) ions and mass-balance diagram", C. R. Geoscience 338 pp. 420-432, (2006).

Semerjian L., et al., "High pH magnesium coagulation floculation in wastewater treatment", Advances in environmental research, 7 pp. 389–403, (2003).

Sondi, I., et al., "The electrokinetic properties of carbonates in aqueous media revisited", Colloids and surfaces, 342 pp. 84-91, (2009).

Tarquino, I., et al., "Los usos múltiples del agua como estrategia par a enfrentar la pobreza", Cinara, Cali, Colombia, (2006).

Xiao F., et al., "Indecisiveness of electrophoretic mobility determination in evaluating Fe (III) coagulation performance", Separation and purification Technology, 68, pp. 273-278 (2009).

Zeta-Meter Inc., "Potencial Zeta: Un curso completo en 5 minutos", Handbook Zeta Meter, USA, (2010).